NMR Spectroscopy

An Introduction

H. Günther

Professor of Organic Chemistry
University of Siegen
Federal Republic of Germany

Translation: **Robert W. Gleason,**

Professor of Chemistry
Chairman, Division of the Natural Sciences,
Middlebury College, Vermont, U.S.A.

JOHN WILEY & SONS
CHICHESTER · NEW YORK · BRISBANE · TORONTO

Х. ГЮНТЕР

ВВЕДЕНИЕ В КУРС СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Д-РА ХИМ. НАУК Ю. А. УСТЫНЮКА
И Д-РА ХИМ. НАУК Н. М. СЕРГЕЕВА

1999

МОСКВА «МИР» 1984

ББК 24.5
Г99
УДК 541.15 + 539.194

Гюнтер Х.

Г 99 Введение в курс спектроскопии ЯМР: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 478 с., ил.

Одно из лучших учебных пособий по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Автор — известный ученый из ФРГ. Большую справочную ценность книге придают таблицы типичных значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия ядер в основных структурных фрагментах.

Для студентов и преподавателей химических вузов, а также для научных работников, применяющих метод в повседневной практике.

Г $\frac{1805000000-285}{041(01)-84}$ 109—84, ч. 1

ББК 24.5
541

Редакция литературы по химии

21803

Дзяржаўная
бібліятэка
БССР
[illegible]

© 1980 by John Wiley & Sons, Ltd.

© Перевод на русский язык с дополнениями автора, «Мир», 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), открытое в 1945 г. Ф. Блохом и Э. Перселлом, ныне лауреатами Нобелевской премии, легло в основу создания нового вида спектроскопии, который в очень короткий срок превратился в один из самых информативных методов исследования молекулярной структуры и динамики молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций и количественного анализа веществ в различных агрегатных состояниях. Начиная с 1953 г., когда были выпущены первые спектрометры ЯМР, техника ЯМР непрерывно совершенствуется, лавинообразно нарастает поток исследований, возникают новые и расширяются традиционные области применения в химии, физике, биологии и медицине. В соответствии с этим быстро расширяется круг специалистов, активно стремящихся овладеть этим методом.

Исключительная роль метода ЯМР в химических исследованиях определяется тем, что он оказывается полезным, а часто незаменимым источником информации на всех стадиях исследования — от изучения состава сложных реакционных смесей до установления строения и динамических характеристик сложных соединений, распределения электронной плотности в них и межмолекулярных взаимодействий.

Современный образованный химик, в какой бы области он ни работал, должен получить достаточно большой объем знаний о ядерном магнитном резонансе. Поэтому программа всех ведущих вузов химического профиля обязательно включает лекционные курсы различного уровня по спектроскопии ЯМР. Важную роль в овладении методом играют учебники и учебные пособия, потребность в которых непрерывно растет.

Книга известного специалиста в области спектроскопии проф. X. Гюнтера (ФРГ) «Введение в курс спектроскопии ЯМР» была впервые опубликована на немецком языке в 1973 г.* и сразу приобрела широкую известность среди специалистов. В 1980 г. вышел английский перевод этой книги.

---

* *Günther H.* NMR-Spectroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.

Книга проф. Х. Гюнтера очень удачно сочетает доступность изложения с полнотой и строгостью. Автор почти везде опускает математические выкладки, но при этом стремится сохранить физический смысл принципов и методических приемов. Книга насыщена большим количеством иллюстраций, наглядно и конкретно показывающих практические возможности спектроскопии ЯМР.

Успех книги существенно определяется ее общей структурой. Она как бы состоит из трех уровней. Нижний, «общедоступный» уровень, предназначенный для химиков всех профилей, включает гл. I—IV. Он дает возможность освоить спектроскопию протонного магнитного резонанса, по-прежнему наиболее популярный вид спектроскопии ЯМР, а также научиться использовать этот метод при несложной (хотя и неполной) обработке спектров для решения задач по установлению структуры органических молекул. Второй, более высокий уровень, включающий гл. V, VI, VIII и X, предназначен для желающих углубить свои знания спектроскопии ЯМР и использовать ее как основной метод структурного анализа в своей работе. Этот уровень позволяет освоить технику анализа спектров высокого разрешения, а также анализа эффектов, связанных с симметрией и хиральностью молекул. Кроме того, на этом уровне происходит знакомство со спектроскопией ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{19}F. Наконец, третий, самый высокий, уровень (гл. VII, IX) предназначен для химиков, специализирующихся в области спектроскопии ЯМР. Этот уровень предполагает освоение более тонких физических идей, заложенных в ЯМР-эксперименте, и вытекающих из этих идей некоторых новейших методик и областей приложения спектроскопии ЯМР.

Последние достижения спектроскопии ЯМР связаны с внедрением в практику импульсных методов регистрации и широким применением мини- и микро-ЭВМ, обеспечивающих регистрацию спектров, обработку и частичную расшифровку, а также позволяющих осуществить частичную или полную автоматизацию проведения сложных экспериментов. Это позволило в сотни и тысячи раз повысить эффективную чувствительность спектрометров, открыло возможности регистрировать спектры тяжелых и редких ядер, имеющих малые магнитные моменты или низкое природное содержание и, по существу, представляющих элементы всей периодической системы. В связи с этим английское издание книги, которое вышло в свет в 1980 г., было существенно переработано и дополнено автором, что и было учтено в русском издании.

В ходе перевода при постоянных контактах с автором удалось устранить ряд ошибок и неточностей, имевшихся в тексте. По предложению проф. Х. Гюнтера мы также включили в русский перевод заново переработанные разд. 4 и 5 гл. IX из но-

вого немецкого издания этой книги *. В них включены правила определения знака эффекта химической поляризации ядер (правила Каптейна) и более подробно описаны свойства сдвигающих реагентов.

Прогресс в области спектроскопии ЯМР столь стремителен и многосторонен, что никакие издающиеся книги и учебники по спектроскопии ЯМР не успевают в полной мере отразить новейшие достижения в этой области. Достаточно назвать, например, ЯМР-интроскопию и ЯМР в твердых телах, упомянутые в книге вскользь, а также двумерную фурье-спектроскопию и спектроскопию ЯМР редких ядер, которые не рассматриваются вовсе. Для того чтобы в какой-то мере скомпенсировать этот недостаток, мы сочли полезным включить в книгу в разд. «Библиография» список дополнительной литературы, содержащей книги и обзоры, опубликованные в последние годы (1978—1982). В связи с этим выражаем признательность канд. хим. наук Н. Д. Сергеевой, принимавшей участие в подготовке этого списка.

Мы надеемся, что предлагаемая вниманию читателей книга окажется полезной как для студентов и аспирантов, приступающих к изучению ЯМР, так и для опытных исследователей, которые найдут в ней богатый и удобно табулированный справочный материал.

Перевод глав I, II, IV, VIII, X, а также разд. 12 главы XI осуществлен Ю. А. Устынюком, остальные разделы книги переведены Н. М. Сергеевым.

Н. Сергеев
Ю. Устынюк

---

* *Günther H.* NMR-Spectroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. verbesserte Auflage, 1983.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

К английскому изданию

После выхода в свет немецкого издания этой книги (1973 г.) мы стали свидетелями огромных изменений в спектроскопии ЯМР высокого разрешения, обусловленных внедрением в практику методики фурье-преобразования (ФП). На первых стадиях казалось, что она представляет собой не более чем особую экспериментальную методику, пригодную лишь для избранных прикладных задач. Однако она быстро превратилась в самый мощный метод современного ЯМР, который во многих областях заменил традиционный метод медленного прохождения. В первоначальном тексте метод ЯМР-ФП был описан очень кратко, поэтому текст был переработан и приведен в соответствие с нашими сегодняшними требованиями.

Таким образом, в английское издание включены основные физические принципы ЯМР-ФП — в гл. VII, а в гл. IX дано общее представление об экспериментальном его аспекте. Успехи, достигнутые в области углеродного магнитного резонанса в результате использования метода ФП, обусловили также переработку гл. X. Наконец, в гл. IX были также включены краткие общие сведения о новых достижениях в области ЯМР твердых тел и ЯМР-интроскопии. Могло показаться желательным включение сведений о ЯМР других ядер, таких, как ^{15}N, ^{29}Si и им подобных, поскольку в последнее время исследования в этих областях развиваются очень активно. Однако этого нельзя сделать в книге ограниченного объема, носящей характер введения в ЯМР. Она должна концентрировать внимание на тех ядрах, которые наиболее широко используются в исследованиях ЯМР. Еще одно изменение по сравнению с первым изданием состоит в том, что система физических единиц СИ была принята повсеместно в книге.

За исключением этих главных переработок, а также большого числа более мелких изменений и добавлений, остальной материал в основном не менялся. Как и немецкое издание 1973 г., этот текст предназначен для первого знакомства студентов-химиков с методом, а также может служить как руководство при более детальном изучении ЯМР и его приложений в различных областях химии.

Я хотел бы выразить мою благодарность переводчику и издателю за сотрудничество. Благодарю также д-ра Г. Зиля и д-ра Г. Шмиклера за подготовку некоторых новых рисунков. Особенную признательность выражаю профессору Р. Л. Лихтеру (Нью-Йорк) за прочтение гл. VII и профессору Э. Ф. Эндрю (Ноттингэм), который позволил мне использовать еще не опубликованные данные, полученные в его лаборатории. Наконец, я с благодарностью отмечаю неоценимую помощь г-жи И. Штемман при подготовке новых частей рукописи и проверке корректуры.

Зиген, август 1979 г.

К русскому изданию

Несомненно, что спектроскопия ЯМР в настоящее время является одним из наиболее важных физических методов, используемых в органической химии. Хорошее знание основ спектроскопии ЯМР, а также различных областей применения этого метода является предпосылкой для успешной деятельности в промышленности и в области высшего образования. Настоящая книга, первое издание которой было хорошо принято, должна помочь студентам получить знания в этой области. Автор с удовольствием выражает признательность д-ру В. С. Петросяну за инициативу, проявленную при организации перевода этой книги на русский язык. Перевод сделан с недавнего английского издания, и автор признателен хорошо известным специалистам в области ЯМР-спектроскопии д-рам Н. М. Сергееву и Ю. А. Устынюку за труд по переводу этой книги. Автор хочет пожелать радости и успехов всем читателям русского издания этой книги при освоении метода ЯМР.

Х. Гюнтер

Зиген, февраль 1983 г.

ВВЕДЕНИЕ

Среди важных спектроскопических методов, которые химик использует для установления структуры вещества, спектроскопия ядерного магнитного резонанса — метод относительно новый. В 1945 г. две группы физиков, работавших независимо,— Перселл, Торри и Паунд в Гарвардском университете и Блох, Хансен и Паккард в Станфордском университете — впервые успешно наблюдали явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердых телах и жидкостях. Уже через очень короткий период времени, в начале 50-х годов, это явление было впервые применено для решения химической задачи. С того времени значение химических приложений ЯМР постоянно возрастало и было опубликовано бесчисленное количество статей по ядерному магнитному резонансу или его применениям во всех областях химии.

Физические основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса определяются магнитными свойствами атомных ядер. Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем B_0 приводит в соответствии с правилами квантовой механики к диаграмме ядерных энергетических уровней, так как магнитная энергия ядра может принимать лишь некоторые дискретные значения E_i — так называемые *собственные значения*. Этим собственным значениям энергии соответствуют *собственные состояния* — те состояния, в которых только и может находиться элементарная частица. Они также называются *стационарными состояниями*. С помощью высокочастотного генератора можно вызвать переходы между собственными состояниями на диаграмме энергетических уровней. Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию, или так называемый *резонансный сигнал* (рис. 1).

Этим способом можно получить *спектр* соединения, содержащего атомы с ненулевыми ядерными магнитными моментами. К числу таких атомов относятся протон ^{1}H, ядро фтора ^{19}F, изотопы азота ^{14}N и ^{15}N, а также многие другие, представляющие интерес с химической точки зрения. Но ядро углерода ^{12}C, столь важное для органической химии, а также все другие ядра с четным массовым числом и четным атомным номером

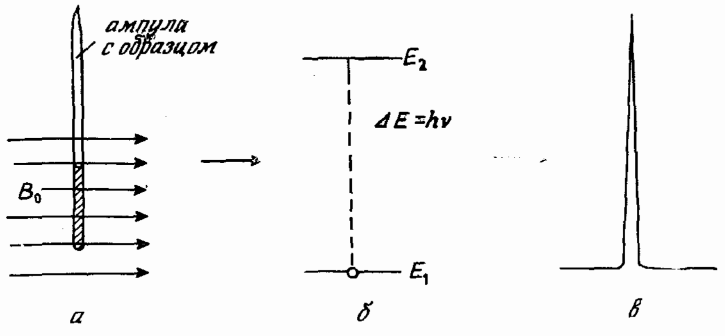


Рис. 1.
а — образец в магнитном поле B_0; *б* — диаграмма энергетических уровней; *в* — резонансный сигнал.

не имеют магнитных моментов. Поэтому можно исследовать методом ЯМР только изотоп ^{13}C, природное содержание которого составляет лишь 1,1 %. Как пример *спектра ядерного магнитного резонанса* с его характеристиками на рис. 2 показан протонный спектр этилформиата. Этот спектр измерен в магнитном поле напряженностью 1,4 Т на частоте 60 МГц. На нем кроме резонансных сигналов, наблюдающихся при различных частотах, приведены ступенчатые кривые, полученные с помощью встроенного в спектрометр *интегратора*. Высота каждой ступеньки пропорциональна площади под соответствующей

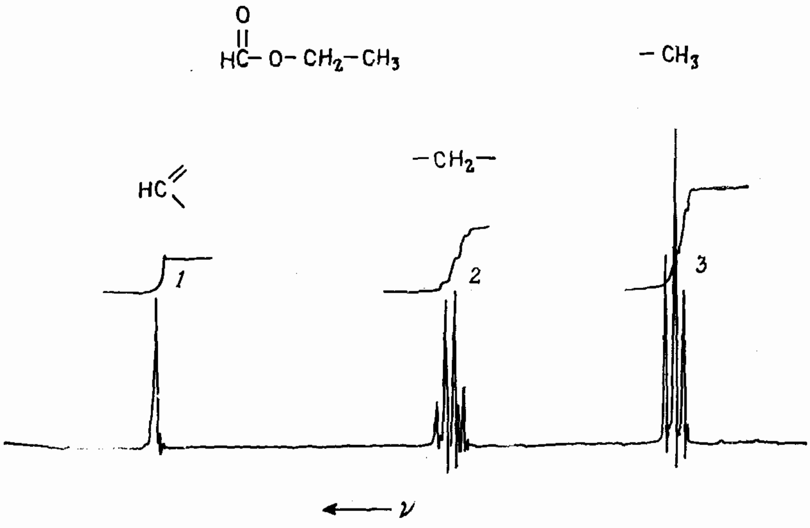


Рис. 2. Спектр протонного магнитного резонанса этилформиата.

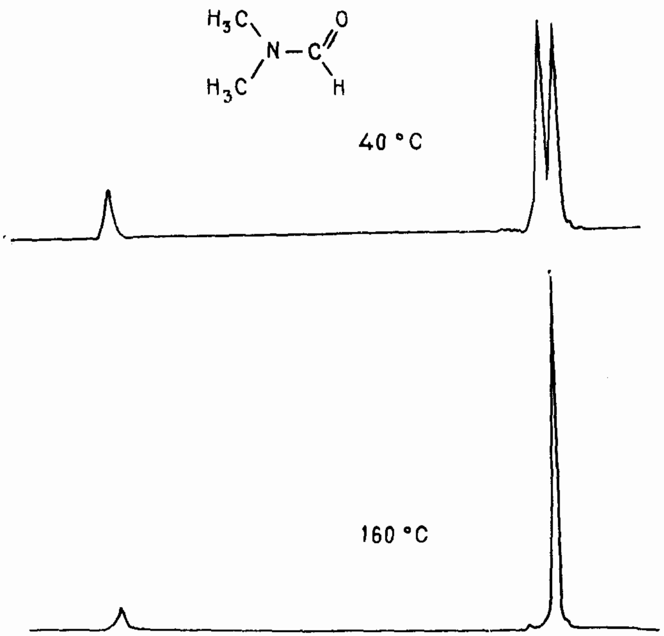


Рис. 3. Спектры протонного магнитного резонанса диметилформамида при двух температурах.

спектральной линией. Отметим следующие особенности этого спектра. Во-первых, наблюдается несколько разных сигналов для различных протонов в молекуле. Это обусловлено различным химическим окружением протонов. Резонансные сигналы разделены так называемым *химическим сдвигом*. Во-вторых, площадь под резонансным сигналом пропорциональна числу протонов, дающих этот сигнал. Ее можно измерить *интегрированием* спектра. В-третьих, не все спектральные линии имеют простую форму, т. е. не все они синглеты. Для некоторых сигналов наблюдается характерное расщепление и образуются триплеты или квадруплеты. Это расщепление является следствием *спин-спинового взаимодействия* — магнитного взаимодействия одного ядра с другим.

Основу применения спектроскопии протонного магнитного резонанса и в общем ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для *определения структуры* неизвестных веществ составляют эмпирически найденные корреляции между спектральными параметрами, *химическим сдвигом* и *спин-спиновым взаимодействием*, с одной стороны, и строением образца — с другой. В этом отношении ядерный магнитный момент оказался

очень чувствительным зондом, с помощью которого можно получить обширную информацию. Так, по значению химического сдвига можно судить о том, в каком химическом окружении находится ядро, дающее данный резонансный сигнал, а интегрирование спектра позволяет сделать выводы об относительных количествах присутствующих ядер. Спин-спиновое взаимодействие дает возможность определить положения ядер относительно друг друга, поскольку величина этого взаимодействия, *константа спин-спинового взаимодействия* J, зависит от числа и типа связей, разделяющих ядра. Более того, мультиплетности резонансных сигналов и распределение интенсивностей внутри мультиплетов в простых случаях, как это видно на примере этильной группы в этилформиате, строго определяются числом протонов в соседних группировках.

Еще одна область возможных применений спектроскопии ядерного магнитного резонанса основана на том, что спектры ЯМР многих соединений зависят от температуры. С таким случаем мы сталкиваемся при изучении спектра диметилформамида. При 40°С в нем наблюдается дублетный резонансный сигнал от протонов метильных групп, а при 160°С в спектре виден только синглет (рис. 3). Причина этих различий в спектрах при двух температурах — высокий барьер вращения вокруг связи карбонильный атом углерода — азот (87,8 кДж/моль), которая обладает частично двойным характером, что можно представить резонансной формой *а*. Поэтому две метильные

а

группы имеют относительно долгое время жизни в различных химических окружениях, а именно в *цис-* и *транс*-положениях по отношению к атому кислорода карбонильной группы, что и позволяет наблюдать от них отдельные резонансные сигналы. При более высоких температурах скорость внутреннего вращения возрастает, в результате метильные группы с большой частотой обмениваются химически неэквивалентными положениями, и мы уже не можем их различить. Это означает, что для большого числа молекул форма сигнала ЯМР зависит от *динамических процессов*, и *скорости* таких процессов можно изучать с помощью спектроскопии ЯМР. И особенно важно то, что так можно исследовать быстрые обратимые реакции, для которых непригодны методы классической кинетики. Например, без

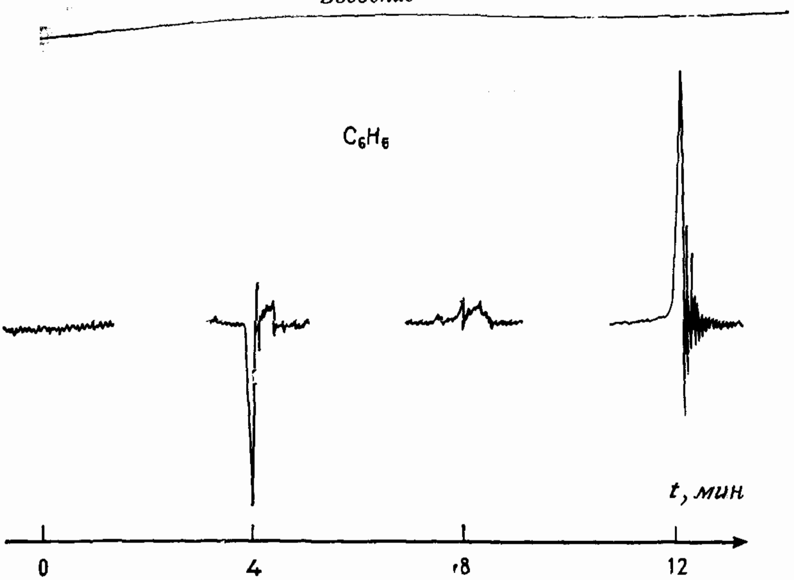


Рис. 4. Изменение вида спектра протонов бензола при термическом распаде бензоилпероксида в зависимости от времени проведения реакции.

спектроскопии ЯМР невозможно даже представить себе те успехи, которые были достигнуты в последние годы в области изучения флуктуирующих молекул и в конформационном анализе.

Наконец, в самое последнее время спектроскопия ЯМР была успешно применена для исследования *механизмов реакций*. Эта новая область развития обязана своим происхождением следующему открытию. Оказалось, что если термическое разложение бензоилпероксида в циклогексаноле $C_6H_5—CO—O—$ $—O—CO—C_6H_5 \xrightarrow{\Delta,\ +2H^\bullet} 2C_6H_6+2CO_2$ проводить прямо в ампуле спектрометра ЯМР, то наблюдаемый сигнал протонов бензола первоначально проявляется как сигнал эмиссии, а не как ожидаемый сигнал поглощения. На рис. 4 представлены результаты этого эксперимента через разные интервалы времени t после его начала. Можно видеть, что с течением времени первоначально возникающий сигнал эмиссии исчезает, появляется сначала слабый, а затем сильный сигнал поглощения. Это наблюдение можно рассматривать как доказательство промежуточного возникновения радикальных пар. Эффект получил название *химически индуцированная динамическая поляризация ядер* (ХИДПЯ) и сейчас широко изучается.

Различные аспекты применения ядерного магнитного резонанса для решения проблем неорганической, органической и физической химии обеспечиваются очень большим разнообра-

зием экспериментальных методик, что ставит спектроскопию ЯМР в особое положение по отношению к другим спектральным методам. Помимо многообразия физических экспериментов по ЯМР широкому использованию этого метода способствует также большое разнообразие магнитных ядер, важных с химической точки зрения. Кроме спектроскопии ЯМР на протонах полезную информацию для органической химии и биохимии дает спектроскопия ЯМР на ядрах ^{19}F, ^{13}C, ^{15}N и ^{31}P. Эти ядра важны и при исследованиях в неорганической химии. Кроме того, значительный интерес представляет спектроскопия ЯМР на ядрах многих металлов. Спектральные параметры, т. е. химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, являются молекулярными постоянными, которые важны для химиков-теоретиков. Измерение этих постоянных позволяет проверить надежность квантовомеханических методов, используемых для описания электронной структуры молекул. Таким образом, на сегодняшний день спектроскопия ЯМР является необходимым методом для всех областей науки, будь то биология, химия или физика.

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Международная система единиц (СИ), в которой основными единицами являются метр, килограмм, секунда и ампер, в настоящее время принята для всех физико-химических величин. В соответствии с этим единицы СИ в основном и используются в этой книге. Однако в химии по-прежнему используется и старая система СГС (сантиметр, грамм, секунда), и, конечно, в более старых учебниках и научных статьях применяется эта система. Поэтому кажется необходимым отметить главные изменения, которые происходят при переходе к единицам СИ.

1. Для магнитного поля мы используем символ B — магнитную индукцию поля, или плотность магнитного потока. Неправильно использовать ранее применявшийся символ H, поскольку он означает напряженность магнитного поля *. Единицей СИ для магнитной индукции является тесла (Т); эта единица в 10^4 раз больше, чем электромагнитная единица гаусс (Гс).

---

* Напряженность магнитного поля H связана с магнитной индукцией B линейной зависимостью, и в литературе по ЯМР большей частью используется термин «напряженность». — *Прим. перев.*

2. Как единица энергии в системе СИ используется джоуль (Дж), а не калория. В соответствии с этим энергии активации теперь выражаются в кДж/моль, а энтропии активации — в Дж/(К·моль), и в этих единицах они в 4,184 раза больше величин, выраженных в ккал/моль и кал/(К·моль) соответственно.

3. Использование системы СИ делает уравнения более рациональными. При этом в уравнениях появляются множители 2π или 4π, если по геометрическим соображениям ожидается круговая или сферическая симметрия.

4. Магнитная проницаемость вакуума μ_0 часто непосредственно фигурирует в уравнениях Международной системы единиц. Она равна $4\pi \cdot 10^{-7}$ кг·м·с$^{-2}$·А$^{-2}$.

Глава I

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ЯДЕРНОМУ МАГНИТНОМУ РЕЗОНАНСУ ЧАСТЬ I

В этой главе дано элементарное представление об экспериментах по ядерному магнитному резонансу, достаточное для применения метода на эмпирическом уровне при решении рутинных химических задач и служащее подготовительным материалом к гл. II—VI. Физические принципы более детально обсуждаются в гл. VII.

1. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗОЛИРОВАННОГО ПРОТОНА

В основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомного ядра. Из ядерной физики мы знаем, что некоторые ядра, в том числе и протон, обладают *угловым моментом* P, который в свою очередь обусловливает появление у этого ядра *магнитного момента* μ. Обе величины связаны соотношением

$$\mu = \gamma P \qquad (I.1)$$

Здесь γ — *гиромагнитное отношение.* Это константа, характеризующая данное ядро.

В соответствии с квантовой теорией угловой момент и ядерный магнитный момент *квантованы.* Это их свойство нельзя объяснить в рамках классической физики. Разрешенные значения, или *собственные значения*, максимальной проекции углового момента на ось z произвольно выбранной системы декартовых координат измеряются в единицах $\hbar\,(=h/2\pi)$ и определяются соотношением

$$P_z = \hbar m_I \qquad (I.2)$$

Здесь m_I — *магнитное квантовое число*, которое характеризует *стационарные состояния*, или *собственные состояния*, ядра. Согласно *условию квантования*

$$m_I = I,\ I-1,\ I-2,\ \ldots,\ -I \qquad (I.3)$$

где I — *спиновое квантовое число* соответствующего ядра. Полное число возможных собственных значений или энергетических уровней составляет, таким образом, $2I+1$. Спиновое квантовое

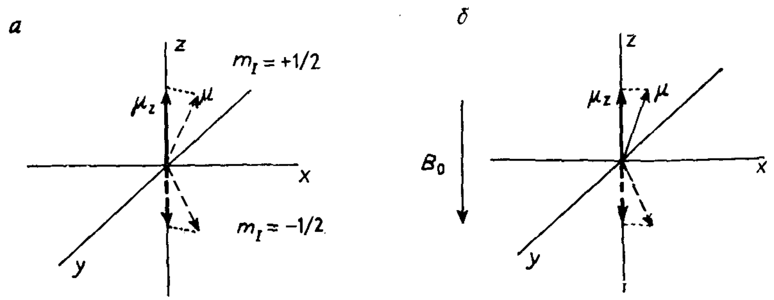


Рис. I. 1.
а — квантование магнитного момента; *б* — магнитный момент ядра ($I = 1/2$) в магнитном поле B_0.

число протона равно $I = 1/2$, и z-компонента его углового момента, которую часто называют *спином* *, в соответствии с уравнением (I.2) дается соотношением

$$P_z = \pm \hbar I \tag{I.4}$$

Следовательно, протон может находиться только в двух спиновых состояниях, которые характеризуются магнитными квантовыми числами $m_I = 1/2$ и $m_I = -1/2$. Тогда величина проекции магнитного момента на z-направление определяется формулой

$$\mu_z = \gamma \hbar m_I = \pm \gamma \hbar I = \pm \gamma \hbar / 2 \tag{I.5}$$

Таким образом, протон можно представить как *магнитный диполь*, z-компонента которого μ_z может иметь параллельную или антипараллельную ориентацию относительно положительного направления оси z системы координат. Это направление вектора квантовано (рис. I.1, *а*). По аналогии с соотношениями, описывающими магнитные свойства электронов, уравнение (I.5) часто представляют в другой форме

$$\mu_z = g_N \mu_N m_I \tag{I.6}$$

Здесь g_N — ядерный g-фактор, который характеризует отношение заряда ядра к его массе, а μ_N — ядерный магнетон. Значение ядерного магнетона рассчитывается из соотношения

$$\mu_N = eh/4\pi m_p \tag{I.7}$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, а m_p — масса протона. Величина μ_N составляет $5{,}0505 \cdot 10^{-27}$ Дж/Т. Из уравнений (I.5) и (I.6) следует, что $\gamma \hbar = g_N \mu_N$.

* Собственные состояния, или стационарные состояния, ядер поэтому также называют *спиновыми состояниями*.

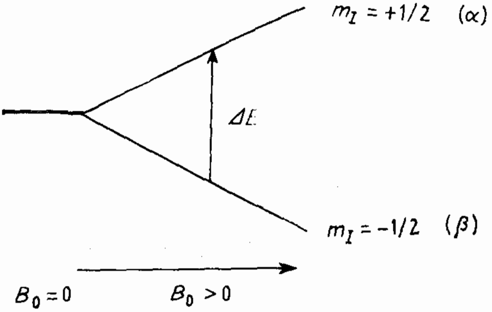


Рис. I.2. Расщепление энергетических уровней протона в магнитном поле.

В квантовой механике атомная система описывается *волновыми функциями*, которые являются решениями хорошо известного уравнения Шредингера. Для дальнейшего рассмотрения введем *собственные функции* α и β протона, соответствующие состояниям $m_I = 1/2$ и $m_I = -1/2$. Свойства этих функций мы детально рассмотрим и опишем в гл. V. Пользуясь этими функциями, можно определить энергию спиновой системы в магнитном поле. А сейчас мы будем использовать их просто для обозначения энергетических уровней протона. Состояния α и β для ядра со спином 1/2 имеют одинаковую энергию, т. е. они *вырождены*. Это вырождение снимается только в однородном магнитном поле B_0 за счет взаимодействия ядерного магнитного момента μ с B_0. Если направление B_0 совпадает с осью z, как на рис. I.1,*б*, то возникает разность энергий двух спиновых состояний

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 \qquad (I.8)$$

поскольку энергия магнитного диполя в поле B_0 равна $\mu_z B_0$ или $-\mu_z B_0$ в зависимости от его ориентации (рис. I.2). Расщепление уровней состояний, возникающее при этом, пропорционально B_0. Протон будет преимущественно занимать β-состояние, поскольку энергия этого состояния ниже. Чтобы вызвать переход в состояние с более высокой энергией, необходим, в соответствии с боровским условием частот $\Delta E = h\nu$, квант энергии

$$h\nu_0 = 2\mu_z B_0 = \gamma\hbar B_0 \qquad (I.9)$$

или излучение с частотой

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi) B_0 \quad \text{или} \quad \omega_0 = \gamma B_0 \, (\text{так как } \omega = 2\pi\nu) \qquad (I.10)$$

Уравнение (I.10) описывает так называемое *условие резонанса*, при котором частота излучения точно соответствует энергетической щели. Спектральная линия ядерного магнитного резонанса соответствует переходу, который обозначен стрелкой на рис. I.2, а ν_0 (ларморова частота) в соответствии с уравнением (I.10) изменяется в зависимости от величины поля B_0, использованного

Дзяржаўная бібліятэка БССР

в эксперименте. Для протона при $\gamma_H = 2{,}675 \cdot 10^8$ $T^{-1} \cdot c^{-1}$ в поле 1,4 T получаем $\nu_0 = 60$ МГц, что соответствует длине волны $\lambda = 5$ м, т. е. радиоволнам на границе радиодиапазона и диапазона СВЧ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ КВАНТОВАНИЯ УГЛОВОГО МОМЕНТА И УРАВНЕНИЕ РЕЗОНАНСА (I.10)

Полезно упомянуть здесь о двух чрезвычайно важных экспериментах, которые подтверждают существование ядерного магнитного момента и показывают, что он ведет себя в магнитном поле так, как описано выше. Это эксперименты Штерна — Герлаха и опыт Раби с молекулярными пучками.

Штерн и Герлах пропускали через неоднородное магнитное поле пучок атомов серебра, которые в основном состоянии обладают полным угловым моментом $J = 1/2$. На фотографической пластинке, которая использовалась как детектор, они обнаружили два отдельных пятна (рис. I.3). Расщепление пучка атомов является прямым следствием и строгим экспериментальным подтверждением квантовой природы магнитной энергии атомов. Магнитный момент отдельного атома серебра может быть ориентирован либо параллельно, либо антипараллельно по отношению к внешнему магнитному полю, т. е. атом в магнитном поле может быть диамагнитным или парамагнитным. Однако диамагнитные и парамагнитные частицы по-разному ведут себя в неоднородном магнитном поле (рис. I.3,*б*). Напряженность поля на концах диполя различна, что иллюстрируется плотностью силовых линий на рисунке. Поэтому один конец диполя более сильно притягивается или отталкивается, чем другой, и тем самым создается избыточная сила, ускоряющая частицу. Если разре-

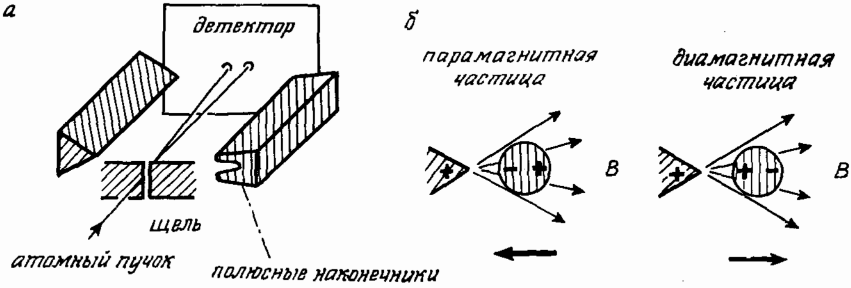


Рис. I.3.

а — схема эксперимента Штерна — Герлаха; *б* — поведение парамагнитной и диамагнитной частиц в неоднородном магнитном поле. Стрелки указывают направление движения.

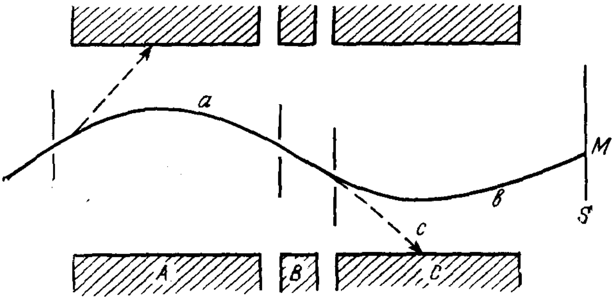


Рис. I.4. Принцип экспериментального метода обнаружения резонансных условий по Раби.

шены любые ориентации атомных моментов относительно магнитного поля, как это предсказывает классическая теория, то в эксперименте должна наблюдаться дорожка атомов серебра, вытянутая вдоль горизонтальной оси. Наблюдение только двух пятен непосредственно указывает на то, что существуют лишь две ориентации, т. е. два дискретных значения магнитной энергии.

Квантование магнитной энергии, продемонстрированное в этом эксперименте, является результатом расщепления электронных состояний, но оно справедливо и для состояний ядерного спина. Это показали своими опытами Раби и сотр., которые изучали поведение молекулярных пучков в приборе, схематически представленном на рис. I.4. В этих экспериментах использовались только молекулы, для которых полный электронный магнитный момент был равен нулю, поэтому все наблюдаемые магнитные эффекты следовало относить к магнитным свойствам ядер. В этом опыте молекулярный пучок направляется наклонно между полюсными наконечниками магнита *A*, создающего неоднородное магнитное поле. Как было описано выше в опыте Штерна — Герлаха, в нем пучок расщепляется на два. Только парамагнитные молекулы по траектории *a* достигают щели, через которую они попадают в однородное поле магнита *B*. Затем они фокусируются в поле магнита *C*, неоднородность которого в точности противоположна неоднородности магнита *A*. Экран *S* служит детектором, с помощью которого можно измерить интенсивность молекулярного пучка, сфокусированного в точке *M*. Теперь если облучать молекулярный пучок в области между полюсами магнита *B* радиочастотным полем, то при определенной частоте, зависящей от напряженности поля магнита *B*, наблюдается резкое уменьшение интенсивности молекулярного пучка в точке *M*. При этом отношении частота — напряженность поля выполняется условие резонанса (I.10). Вследствие поглощения энергии часть ядерных магнитных моментов изменяет

свою ориентацию, и эти диамагнитные частицы отклоняются от траектории *b* под влиянием неоднородного поля *C* и двигаются по траектории *c*. Поэтому они не попадают на детектор в точке *M*.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ЯДЕРНОМУ МАГНИТНОМУ РЕЗОНАНСУ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ И ПРИНЦИПЫ УСТРОЙСТВА СПЕКТРОМЕТРА ЯМР

Значение экспериментов групп Блоха и Перселла, упомянутых во введении, состоит в том, что в них впервые было осуществлено наблюдение ядерного магнитного резонанса в конденсированной среде. В твердых телах и в жидкостях магнитные ядра распределены по энергетическим состояниям. Например, для очень большого числа протонов в макроскопическом образце вещества, содержащего водород, осуществляется распределение протонов между основным состоянием и возбужденным состоянием в соответствии с уравнением Больцмана

$$N_\alpha/N_\beta = exp\,(-\Delta E/kT) = \\ = exp\,(-\gamma h B_0/2\pi kT) \approx 1 - (\gamma h B_0/2\pi kT) \qquad (I.11)$$

Здесь N_β и N_α — количества ядер в основном и возбужденном состояниях соответственно, ΔE — разность энергий между ними, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Разность энергий ΔE в рассматриваемом случае очень мала, поэтому при равновесии число ядер в нижнем состоянии лишь очень немного превышает их число в верхнем состоянии ($N_\beta \gtrsim N_\alpha$). При напряженности поля 1,4 Т и комнатной температуре ΔE для протона составляет около 0,021 Дж/моль. Тогда избыток населенности нижнего состояния, который определяет *вероятность* перехода, а следовательно, и интенсивность регистрируемого сигнала в эксперименте, составляет только 0,001 %.

В опыте по ядерному магнитному резонансу помещают образец в стеклянной трубке диаметром около 5 мм в датчик спектрометра между полюсными наконечниками магнита (рис. I.5). Его подвергают воздействию электромагнитного излучения, частоту которого можно менять, так что ядра возбуждаются, когда накладываются соответствующие резонансные частоты. Как источник возбуждающего излучения используется радиочастотный генератор, или передатчик, а поглощение ядрами энергии передатчика можно зарегистрировать с помощью радиочастотного моста. Сигнал, выделенный мостом, усиливается и записывается самописцем. Так получается спектр, по которому методом калибровки можно определить резонансную частоту. Таким образом, спектрометр ЯМР включает все элементы, которые есть и

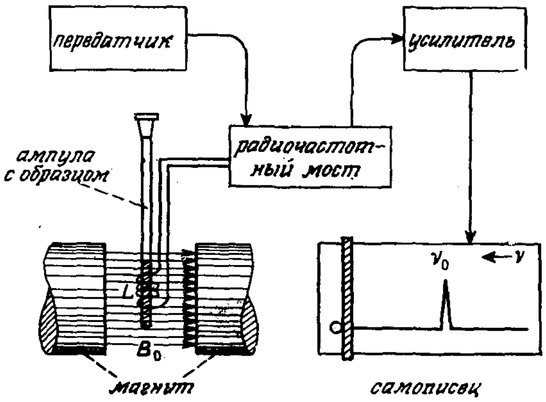


Рис. I. 5. Блок-схема спектрометра ядерного магнитного резонанса.

в оптических спектрометрах: *источник излучения, ячейка для образца* и *детектор*. Однако нужно отметить несколько существенных подробностей. Первая состоит в том, что излучение, генерируемое катушкой L, практически *монохроматично* для любой отдельной частоты, поэтому призма развертки спектра не нужна. Вторая особенность — необходимость помещения образца в сильное магнитное поле до того, как он сможет поглощать энергию. Кроме того, здесь обнаруживается огромная разница между спектрами *твердых тел* и спектрами *жидкостей* или растворов. Для твердых тел помимо взаимодействия ядерных магнитных моментов с внешним магнитным полем нужно рассматривать и их взаимодействие друг с другом. Если два ядерных магнитных момента находятся на расстоянии r и ориентированы по отношению к направлению поля B_0 так, что прямая, соединяющая их, образует с ним угол θ, то изменение локального магнитного поля в точках расположения каждого из них за счет взаимодействия составляет

$$\Delta B = \pm (3/2)\mu(3\cos^2\theta - 1)r^{-3} \cdot (\mu_0/4\pi) \qquad (I.12)$$

где μ_0 — магнитная проницаемость вакуума. Поэтому величина B_0 в твердом теле изменяется от точки к точке.

В жидкости фактор $3\cos^2\theta - 1$ усредняется до нуля за счет беспорядочного теплового поступательного движения и вращения молекул. Это легко показать, если усреднение по времени для выражения $3\cos^2\theta - 1$ заменить на усреднение по координатам в виде $\sum_{x,y,z}(3\cos^2\theta_{x,y,z} - 1)/3$. Таким образом, *дипольное взаимодействие* между ядрами исчезает. Только при этом можно получить спектры высокого разрешения с шириной линий меньше 1 Гц. В этом случае говорят о *спектроскопии ЯМР*

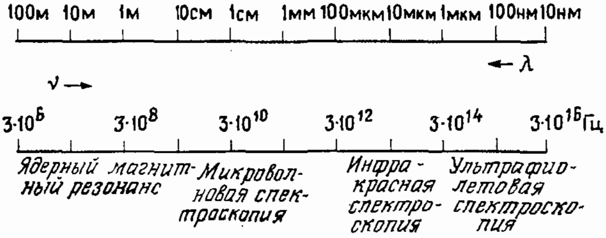


Рис. I. 6. Электромагнитный спектр и диапазоны спектральных методов.

высокого разрешения. В спектрах кристаллических веществ, напротив, сигналы поглощения имеют ширину до нескольких килогерц. Поэтому не удивительно, что изучение методом ЯМР твердых тел составляет специальный раздел физики твердого тела, и мы лишь кратко рассмотрим его в гл. IX этой книги, представляющей собой изложение только основ ядерного магнитного резонанса.

Однако интересно отметить, что в соответствии с уравнением (I. 12) диполярные взаимодействия между ядрами исчезают, если $\theta = 54{,}7°$. Поэтому если очень быстро вращать исследуемый кристалл вокруг оси, образующей с направлением внешнего поля «магический» угол 54,7°, то теоретически можно избавиться от возмущающего взаимодействия, поскольку все линии, соединяющие взаимодействующие магнитные моменты, будут образовывать с полем угол с усредненным значением $\theta = 54{,}7°$.

До сих пор мы в основном рассматривали в эксперименте ЯМР процесс, приводящий к поглощению энергии. Однако равновесное распределение ядер между спиновыми состояниями, выражаемое уравнением (I. 11), предполагает, что возбужденные ядра могут возвращаться в нижнее спиновое состояние. В противном случае разность населенностей двух состояний будет стремиться к нулю и система будет *насыщаться.* Явление передачи энергии возбужденного состояния в окружающую среду в виде тепловой энергии, в результате чего ядро возвращается в нижнее спиновое состояние, называется *релаксацией.* Его мы детально рассмотрим в гл. VII. А здесь мы должны лишь запомнить, что для успешного проведения ЯМР-эксперимента релаксация так же жизненно необходима, как и поглощение энергии.

Обычно в спектрометрах ЯМР используются электромагниты с напряженностью поля 1,4 или 2,3 Т. Поэтому, как было показано выше, резонансная частота для протонов лежит в радиодиапазоне. Таким образом, в ряду других хорошо известных спектрометрических методов спектроскопия ЯМР занимает

место на длинноволновом краю электромагнитного спектра (рис. I.6).

Условие резонанса (I.10) можно экспериментально осуществить двумя путями: можно изменять частоту при постоянном значении поля *(частотная развертка)* или изменять напряженность поля, оставляя постоянной частоту облучения, вызывающего переходы ядер *(полевая развертка)*. На практике используются оба метода. При полевой развертке спектры записывают так, что напряженность поля возрастает слева направо. В спектрометрах с полевой разверткой на полюсных наконечниках магнита имеются специальные катушки, так называемые *катушки развертки*, с помощью которых можно непрерывно изменять напряженность поля B_0 в малом интервале ΔB.

При частотной развертке частота понижается при движении по спектру слева направо. Поэтому, если, как обычно, самописец движется слева направо, первыми записываются сигналы ядер с бóльшими резонансными частотами. Кроме упомянутых уже электромагнитов в спектрометрах ЯМР используются также постоянные магниты. Их недостатком является большая чувствительность к влиянию окружения — изменениям температуры и посторонних магнитных полей. Но зато не требуется специального кондиционера для охлаждения воды, отводящей тепло от электромагнитов. В последние годы сконструированы спектрометры ЯМР, в которых магнитное поле создается сверхпроводящими соленоидами. Такие «сверхпроводящие» магниты могут обеспечивать поля значительно большей напряженности (до 10 Т), чем обычные электромагниты и постоянные магниты. В соответствии с уравнением (I.11) это резко увеличивает чувствительность в экспериментах ЯМР. Позднее станут очевидными и другие преимущества этих магнитов. Однако стоимость таких приборов и затраты на их эксплуатацию значительно выше, чем для обычных спектрометров ЯМР, поскольку сверхпроводящий соленоид должен постоянно охлаждаться жидким гелием.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДРУГИХ ЯДЕР

Как мы отмечали во введении, не все ядра обладают магнитными моментами. Кроме того, ядра более тяжелые, чем протон, могут иметь спиновые числа больше 1/2. Спиновые состояния таких ядер в соответствии с уравнением (I.2) характеризуются магнитными квантовыми числами $m_I = I$, $I-1$, $I-2$, ..., $-I$. Например, для дейтрона диаграмма энергетических уровней имеет вид, показанный на рис. I.7. Ядра с четной массой и четным атомным номером, так называемые четно-четные ядра, не имеют магнитного момента ($I = 0$), а для всех

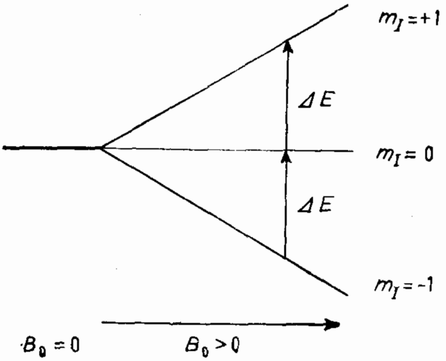


Рис. I.7. Диаграмма энергетических уровней для ядра со спином $I = 1$ в магнитном поле.

других ядер $I \geqslant 1/2$. Четно-нечетные ядра имеют целый спин, кратный 1, а нечетно-нечетные и нечетно-четные обладают полуцелым спином. Ядра, наиболее важные для химика-органика, и их свойства, связанные с ядерным магнитным резонансом, перечислены в табл. I.1. В частности, помимо спектров протонного магнитного резонанса широко исследовались спектры таких ядер, как ^{19}F, ^{13}C, ^{29}Si и ^{31}P.

Из табл. I.1 можно видеть, что все ядра с $I > 1/2$ обладают *ядерным квадрупольным моментом* вследствие несферического распределения ядерного заряда. Поэтому такие ядра могут взаимодействовать с градиентами внешних электрических полей, в особенности с градиентами полей электронных оболочек моле-

Таблица I.1. Магнитные свойства ядер, важных для спектроскопии ЯМР органических соединений

Ядро	Спиновое квантовое число I	Магнитный момент μ, в единицах μ_N	Гиромагнитное отношение γ, 10^8 рад$\cdot$Т$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	Резонансная частота ν_0, МГц в поле 1 Т	Относительная чувствительность при постоянном поле	Природное содержание, %	Квадрупольный момент Q, $e\cdot10^{-28}$ м^2
^1H	1/2	2,79277	2,675	42,577	1,000	99,98	—
^2H	1	0,85735	0,411	6,536	0,009	0,0156	0,003
^{10}B	3	1,8007	0,288	4,575	0,02	18,83	0,111
^{11}B	3/2	2,6880	0,858	13,660	0,165	81,17	0,036
^{13}C	1/2	0,70216	0,673	10,705	0,016	1,108	—
^{14}N	1	0,40369	0,193	3,076	0,001	99,635	0,02
^{15}N	1/2	−0,28298	−0,271	4,315	0,001	0,365	—
^{17}O	5/2	−1,8930	−0,363	5,772	0,029	0,037	−0,004
^{19}F	1/2	2,6273	2,517	40,055	0,834	100,0	—
^{29}Si	1/2	−0,55492	−0,531	8,460	0,079	4,70	—
^{31}P	1/2	1,1316	1,083	17,235	0,066	100,0	—

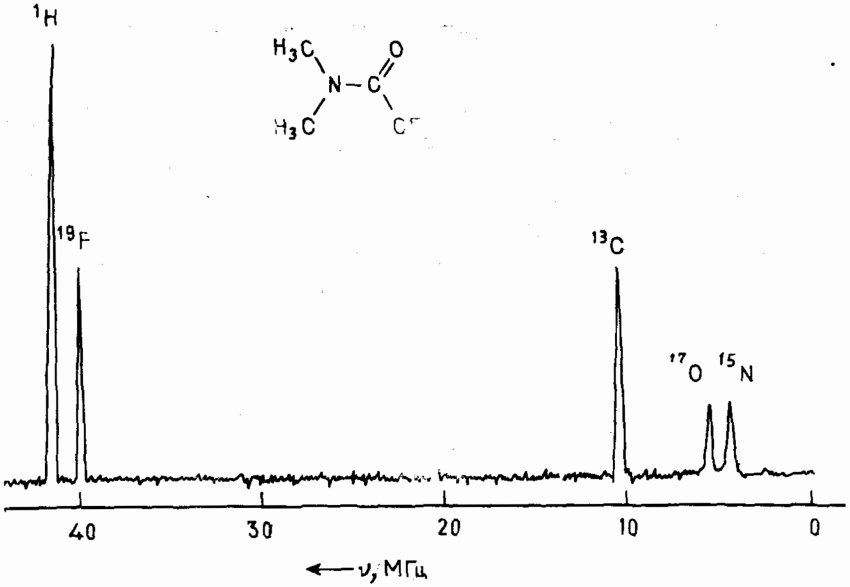


Рис. I. 8. Гипотетический спектр ЯМР диметилтрифторацетамида-^{15}N,^{17}O на ядрах ^{15}N, ^{17}O, ^{13}C, ^{19}F и ^1H в поле 1,0 Т.

кулы, в которой находится ядро. Эти взаимодействия играют важную роль в релаксационных явлениях. Более того, из-за упомянутых взаимодействий ядра такого типа обладают спиновыми состояниями различных энергий даже в отсутствие приложенного внешнего поля. Можно вызвать переходы между этими состояниями. Стимуляция и обнаружение таких переходов — предмет так называемой *спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)*.

Чувствительность метода ЯМР при исследовании некоторого ядра зависит от величины магнитного момента ядра μ, которая определяет разность энергий между ядерными спиновыми состояниями, а следовательно, и избыток населенности нижнего состояния в соответствии с уравнением (I. 11). Можно показать, что при постоянном поле интенсивность сигнала пропорциональна величине

$$[(I+1)/I^2]\,\mu^3 B_0^2 \qquad (I.13)$$

Из этого выражения видно, что большое значение имеет и величина поля B_0. Кроме того, критическим фактором является *природное содержание*. Именно низкая концентрация ^{13}C и ^{15}N в молекулах с природным содержанием изотопов сильно сдер-

живала на первых порах развитие спектроскопии ЯМР на этих ядрах. Только после введения *метода фурье-преобразования*, который обсуждается в гл. VII и IX, в последнее время удалось преодолеть эту трудность.

Мы можем подвести итог всему сказанному следующим образом. Эксперимент по ядерному магнитному резонансу позволяет записать резонансные сигналы магнитных ядер. Каждый тип ядра при этом имеет свою характеристическую резонансную частоту. Можно представить себе теоретически эксперимент с гипотетической молекулой диметилтрифторацетамида-$^{15}N^{17}O$, результат которого показан на рис. I.8. Для упрощения этой иллюстрации предполагалось, что все ядра имеют одинаковое природное содержание и одинаковую чувствительность в методе ЯМР.

Литература

Рекомендуются для чтения учебники Б23, Б5, Б3, Б6, Б11 (см. разд. «Библиография» в конце книги).

Глава II

СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Мы рассмотрели магнитный резонанс отдельного ядра и дали объяснение физических основ эксперимента ЯМР. Теперь сосредоточим наше внимание на спектрах ядерного магнитного резонанса органических молекул. При этом мы ознакомимся с двумя явлениями — химическим сдвигом резонансной частоты и спин-спиновым взаимодействием, которые создают основу применений спектроскопии ЯМР в химии и родственных дисциплинах.

1. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Гипотетический спектр диметилтрифторацетамида-^{15}N, ^{17}O, приведенный в конце гл. I, мог бы навести на мысль, что спектроскопия ЯМР используется для обнаружения в соединении магнитно различающихся ядер. Это не так, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, с экспериментальной точки зрения такое использование является трудным, если вообще возможным, поскольку условия и методику необходимо изменять для измерения резонансных частот разных ядер. Во-вторых, элементный состав органических соединений можно определить гораздо легче и точнее с помощью других методов, таких, как элементный анализ или масс-спектрометрия. Таким образом, значение спектроскопии ЯМР для химии основывается не на том, что она способна различить элементы, а на ее способности отличить некоторое ядро, находящееся в определенном окружении в молекуле, от других ядер того же типа. Было найдено, что на резонансные частоты отдельных ядер одного сорта влияет распределение электронов в химических связях в молекуле. Поэтому значение резонансной частоты конкретного ядра зависит от *молекулярной структуры.* Если для демонстрации этого явления выбрать протон, то в спектре такого соединения, как бензилацетат, например, будут присутствовать три различных сигнала от протонов фенильного ядра, метиленовой и метильной групп (рис. II.1). Этот эффект вызван различным химическим окружением протонов в молекуле. Его называют химическим сдвигом резонансной частоты или просто *химическим сдвигом.* Таким образом, в поле 1,4 Т протонный резонанс происходит не при

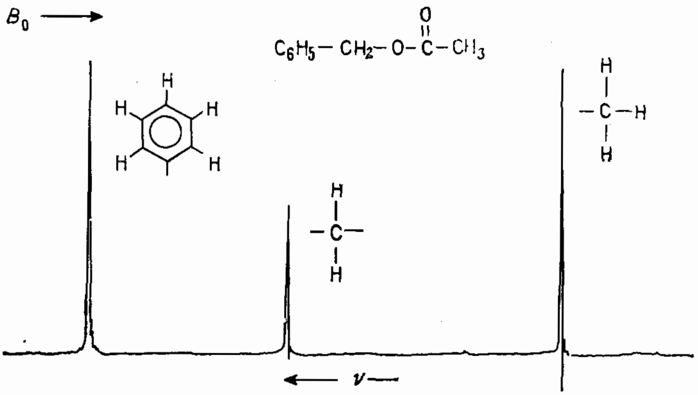


Рис. II. 1. Спектр протонного магнитного резонанса бензилацетата.

$\nu_0 = 60$ МГц, а в некотором интервале частот $\nu_0 \pm \Delta\nu$, где $\Delta\nu$ обычно меньше 1 кГц. Аналогичные эффекты наблюдаются и в спектрах других ядер, и это явление составляет основу прикладной спектроскопии ЯМР.

В первом приближении причиной химического сдвига являются электроны связи С — Н, в образовании которой участвует данный атом водорода. Приложенное магнитное поле B_0 индуцирует такие циркуляции окружающего ядро электронного облака, что в соответствии с законом Ленца возникает магнитный момент, по направлению противоположный B_0 (рис. II.2). Таким образом, локальное поле на ядре оказывается меньше приложенного. Этот эффект соответствует магнитному экранированию ядра, которое понижает B_0 на величину σB_0, где σ — *константа экранирования* для данного протона:

$$B_{лок} = B_0(1 - \sigma) \qquad \text{(II.1)}$$

Константа экранирования σ пропорциональна электронной плотности на $1s$-орбитали атома водорода, а σB_0 — это величина вторичного поля, индуцированного у протона. В результате магнитного экранирования в эксперименте с разверткой поля нужно

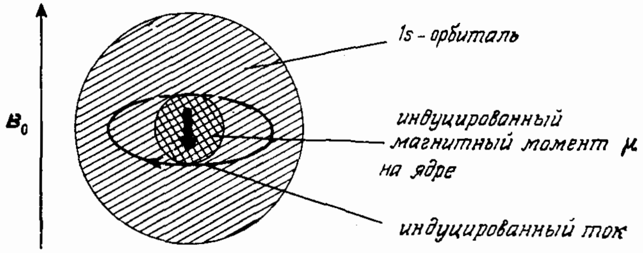


Рис. II. 2. Экранирование протона в магнитном поле.

повысить внешнее поле, чтобы условия резонанса выполнялись при данной частоте. А если эксперимент осуществляется с частотной разверткой, то при постоянном поле B_0 резонансные условия будут выполняться при более низкой частоте, чем можно было бы ожидать.

В случае неискаженного сферического электронного распределения, которое существует, например, в атоме водорода, индуцированное движение заряда приводит к чисто диамагнитному эффекту. В этом случае константу экранирования σ можно рассчитывать по формуле Лэмба, если известна электронная плотность $\rho(r)$ вокруг ядра:

$$\sigma = (\mu_0 e^2/3m_e)\int_0^\infty r\rho(r)\,dr \qquad \text{(II.2)}$$

где $\rho(r)$ — функция расстояния r от ядра, а другие величины — известные константы.

Для молекул ситуация усложняется, поскольку здесь нужно рассматривать электронную циркуляцию по всей молекуле. Можно показать, что искажение сферической симметрии электронного распределения, вызванное присутствием других ядер, уменьшает диамагнитный эффект. Это уменьшение можно рассматривать как возникновение парамагнитного момента, усиливающего внешнее поле B_0. Таким образом, значение σ в молекулах является суммой диамагнитной и парамагнитной компонент индуцированного движения электронов:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} \qquad \text{(II.3)}$$

При количественных оценках величины σ предполагается, что известна природа электронного движения, индуцированного внешним полем по всей молекуле. Поскольку для больших молекул этих знаний у нас нет, то практически полезное приближение для определения химического сдвига удается получить только при условии, что экранирование можно разделить на вклады от отдельных атомов и групп, которые в свою очередь можно оценить с помощью простых моделей. Эти вклады можно представить третьим членом в уравнении (II.3), и тогда оно приобретает вид

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}}^{\text{лок}} + \sigma_{\text{пара}}^{\text{лок}} + \sigma' \qquad \text{(II.4)}$$

Здесь $\sigma_{\text{диа}}^{\text{лок}}$ и $\sigma_{\text{пара}}^{\text{лок}}$ представляют теперь *локальный диамагнитный* и *локальный парамагнитный* вклады в константу экранирования соответствующего ядра. Для протонов основной вклад дают $\sigma_{\text{диа}}^{\text{лок}}$ и σ'. Теоретические расчеты показывают, что сильные парамагнитные эффекты возникают только для более тяжелых ядер, имеющих энергетически низколежащие доступные

атомные орбитали, так как в этом случае внешнее магнитное поле вызывает смешивание волновых функций основного и возбужденного состояний. Например, для атома фтора парамагнитный вклад является естественным следствием доступности низколежащих *p*-орбиталей. Зависимость константы экранирования от химического строения будет подробнее рассмотрена в гл. IV. Здесь же мы просто примем, что для протонов в молекулах σ всегда *положительна*. Например, константа экранирования протонов в молекуле водорода, определенная полуэмпирически, составляет $26{,}6 \cdot 10^{-6}$, и для локального магнитного поля на ядре справедливо соотношение $B_{лок} < B_0$. Все ядра экранированы, и их резонансный сигнал наблюдается в более сильном поле (или при более низкой частоте), чем для изолированного протона. Для отдельных соединений протоны разных групп называют *экранированными* или *дезэкранированными* относительно некоторой эталонной линии в спектре, если их сигналы находятся соответственно в более сильном или боле слабом от нее поле· Это видно в спектре бензилацетата (рис. II. 1). В нем метильные протоны по отношению к метиленовым протонам экранированы, а ароматические протоны по отношению к ним дезэкранированы. В подобных случаях часто говорят соответственно о диамагнитном или парамагнитном сдвиге резонансных сигналов.

1.1. Единицы измерения химического сдвига

Чтобы обсуждать различия в экранировании отдельных протонов, необходимо установить систему измерения химического сдвига. Для того чтобы указать положение резонансного сигнала в спектре ЯМР, в принципе можно измерить внешнее поле B_0 или резонансную частоту ν, при которой появляется интересующая нас резонансная линия. Однако эти параметры неудобны для измерения химического сдвига, так как спектрометры ЯМР работают при разных полях B_0 (например, 1,4, 2,3 или 5,2 Т) и в соответствии с уравнением (I. 10) с изменением поля меняется и резонансная частота. Более того, абсолютное определение величины поля или резонансной частоты технически трудно осуществить. Следовательно, положение резонансного сигнала необходимо измерять *относительно* сигнала *эталонного соединения,* т. е. *стандарта. Обычно для протонного ЯМР таким* соединением служит *тетраметилсилан* (ТМС). Его двенадцать протонов дают узкий сигнал, который записывается всегда одновременно со спектром исследуемого соединения. Бензилацетат при рабочей частоте спектрометра 60 МГц дает в этом случае спектр, показанный на рис. II. 3,*а*.

Следующий шаг в определении химического сдвига — *калибровка* спектра. В простейшем случае она осуществляется пу-

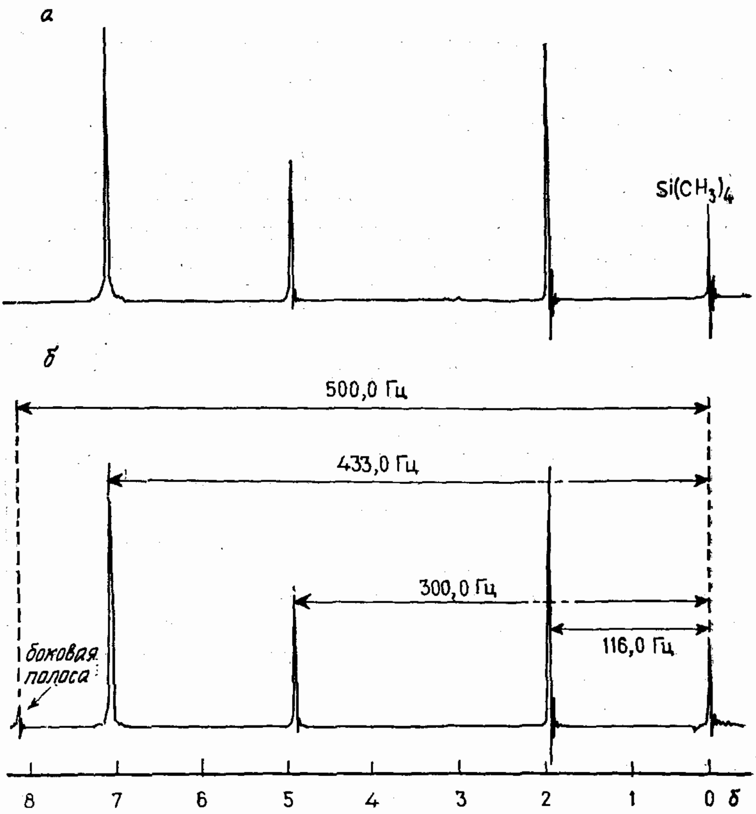


Рис. II. 3.
а — спектр протонного магнитного резонанса бензилацетата с добавкой тетраметилсилана как внутреннего стандарта на частоте 60 МГц; *б* — тот же спектр с калибровкой по боковой полосе.

тем модуляции эталонного сигнала известной частотой, например 500,0 Гц. При этом в спектре появляется боковой сигнал (*боковая полоса*) на этом расстоянии от основного сигнала, его записывают, и по боковой полосе в данном интервале можно прокалибровать спектр. Таким способом мы получаем относительные расстояния между сигналами в спектре протонного резонанса бензилацетата от сигнала эталона в единицах частоты (рис II. 3, *б*). Частоты, лежащие в этом диапазоне, легко измерить с хорошей точностью. Поэтому описанный метод позволяет прямо определять химический сдвиг. Тем не менее полученные величины имеют тот недостаток, что они зависят в соответствии с уравнением (I. 10) от напряженности поля. Если записать спектр в поле 2,3 Т и при частоте 100 МГц, то расстояния между сигналами в нем будут составлять 721, 500 и

193 Гц для трех групп протонов бензилацетата. Поэтому для химического сдвига была введена безразмерная величина, которая определяется следующим образом:

$$\delta = (\nu_{\text{вещество}} - \nu_{\text{эталон}})/\nu_0 \qquad \text{(II.5)}$$

Здесь ν_0 — рабочая частота используемого спектрометра (например, 60 МГц), а в качестве единиц в *δ-шкале* используются миллионные доли (м. д.). Так, для резонансных сигналов в протонном спектре бензилацетата получаются значения δ 7,21, 5,00 и 1,93 м. д. независимо от того, измерялся спектр на частоте 60 МГц в поле 1,4 Т или на частоте 100 МГц в поле 2,3 Т.

Отсутствие абсолютной шкалы энергий делает трудным сравнение спектров ядерного магнитного резонанса, если не достигнуто соглашение об универсальном эталоне. Упомянутый выше тетраметилсилан удовлетворяет требованиям, которые можно предъявить к эталонному соединению. Сигнал ТМС — интенсивный синглет. По химическому сдвигу он отличается от большинства других сигналов в спектрах протонного резонанса, поэтому перекрывание сигнала ТМС с сигналами изучаемого образца наблюдается редко. Он химически весьма инертен и легко удаляется из образца после записи спектра. δ-Шкала в протонном магнитном резонансе основана на этом соединении. Кроме того, применяемые сегодня спектрометры приспособлены для использования бумажных бланков, на которые уже нанесена шкала в миллионных долях. Поэтому калибровка методом боковых полос, о которой упоминалось выше, используется только тогда, когда нужные области спектра детально записываются на узких развертках (например, 1 Гц/см). Обычно в этих случаях не удается записать эталонный сигнал и сигналы образца одновременно. (В следующей главе мы вернемся к таким экспериментам.) В некоторых случаях кроме δ-шкалы еще используется и τ-шкала. Она отличается от δ-шкалы только тем, что в δ-шкале сигнал ТМС принят за нуль отсчета, а в τ-шкале ему приписано значение 10 м. д. Таким образом, обе шкалы связаны соотношением

$$\tau = 10{,}0 - \delta \qquad \text{(II.6)}$$

Значения химических сдвигов, отсчитанные в τ-шкале, возрастают по спектру слева направо. Это удобно, поскольку мы пишем тоже слева направо. Но спектроскопически правильной является только δ-шкала, и по международному соглашению рекомендуется приписывать сигналам поглощения при более высоких частотах, т. е. переходам более высокой энергии, бóльшие значения сдвигов в миллионных долях. Таким образом, сигналы, соответствующие более высоким энергиям в спектре ЯМР, лежат на его левом конце, точно так же, как в инфра-

16	14	12	10	8	6	4	2	0	−2	−4 м.д.	δ
960	840	720	600	480	360	240	120	0	120	240 Гц	(60 МГц)
1600	1400	1200	1000	800	600	400	200	0	200	400 Гц	(100 МГц)
−6	−4	−2	0	2	4	6	8	10	12	14 м.д.	τ

Рис. II. 4. Сравнение δ- и τ-шкал и частот в спектрах протонного резонанса для спектрометров на 60 и 100 МГц.

красном спектре высокочастотные колебания записываются слева. В этой книге мы будем использовать почти исключительно δ-шкалу, а τ-значения включим лишь в некоторые таблицы. Но для пояснения связи между δ- и τ-шкалами, а также между соответствующими частотами при 60 и 100 МГц на рис. II. 4 эти частоты и шкалы сопоставлены в таблице. В оригинальной литературе часто приводятся значения δ, которые по техническим причинам* получены с использованием других эталонных соединений, таких, как циклогексан, метиленхлорид или бензол. Необходимость использовать другой эталон очевидна, если подлежащий исследованию образец имеет сигнал, перекрывающийся с сигналом ТМС. В таком случае обычно значения δ помечают дополнительно нижним индексом, например $\delta_{C_6H_6}$. Обозначения такого типа особенно важны в спектроскопии ЯМР более тяжелых ядер, где во многих случаях не достигнуто общее согласие об универсальном стандарте.

Вклады отдельных заместителей в химические сдвиги в спектрах протонного резонанса мы будем обозначать в тексте символом Δσ (м. д.), поскольку они представляют изменения в константе экранирования. Положительный знак Δσ означает увеличение, а отрицательный — уменьшение экранирования.

1.2. Интегрирование резонансного сигнала

С вводом δ-шкалы мы можем соотносить протоны в отдельных структурных фрагментах и сигналы в определенной области спектра. Но перед этим необходимо указать еще на одно свойство спектра ЯМР, которое можно было уже заметить на рис. II. 1. Сигналы имеют разные *интенсивности*. Более детальное изучение показывает, что площадь под резонансным сигналом пропорциональна числу протонов, дающих этот сигнал. Электронный *интегратор*, встроенный в спектрометр ЯМР, автоматически рисует ступенчатую кривую, показанную на рис. II. 5. Отношение высот ступенек на кривой показывает

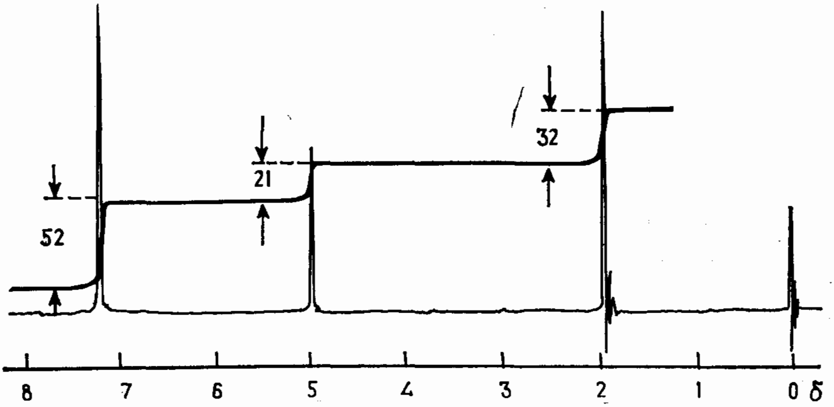
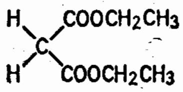


Рис. II.5. Спектр протонного магнитного резонанса бензилацетата с интегрированием. Высоты ступенек указаны в миллиметрах.

соотношение чисел протонов в бензилацетате — 5 : 2 : 3. Это измерение дает ценную, а часто решающую дополнительную информацию.

Важно отметить здесь, что интегрирование дает возможность определить лишь *относительное число* протонов. Так, если бы не различия в химических сдвигах, то этилформиат и диэтилмалонат дали бы одинаковые спектры.

$HCOOCH_2CH_3$



Интегрирование резонансных сигналов находит важное применение в аналитической химии для определения состава смесей и процентного содержания присутствующих примесей. Например, можно определить массу m_A компонента A в смеси, если добавить некоторое количество m_B известного вещества B к образцу известной массы, а затем проинтегрировать сигналы, относящиеся к A и B. В этом случае масса A в образце определяется по формуле

$$m_A = m_B\,(N_B/N_A)\cdot(A_A/A_B)\cdot(M_A/M_B) \qquad \text{(II.7)}$$

Здесь N — число протонов в молекуле, дающих выбранный резонансный сигнал, A — площади под сигналами, M_A и M_B — молекулярная масса A и B соответственно.

Для иллюстрации применения интегрирования сигналов ЯМР на рис. II.6 показан спектр смеси метилбензилового эфира и толуола в молярном соотношении 1 : 1,491 (по данным, полученным взвешиванием). При интегрировании двух сигналов метильных групп при δ 2,2 и 3,2 как среднее из пяти измерений

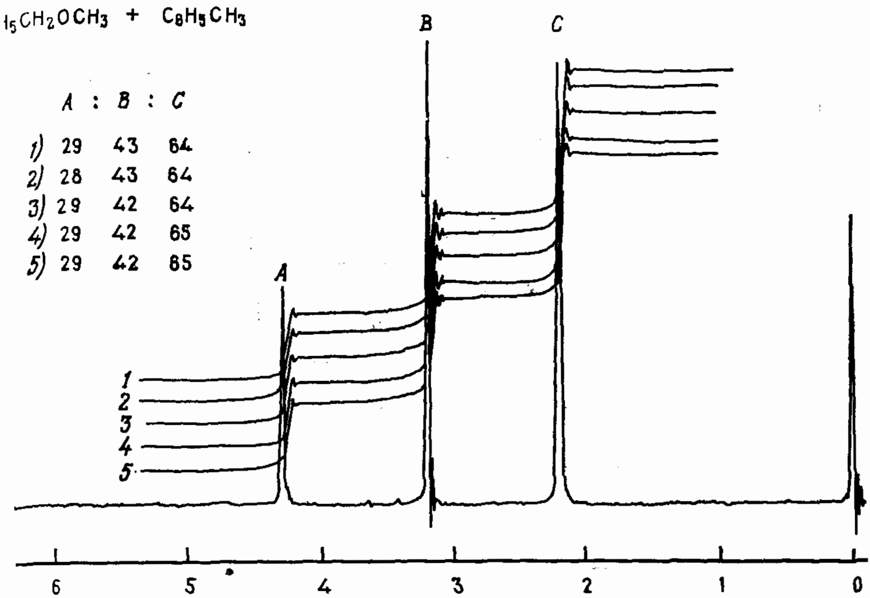


Рис. II. 6. Спектр протонного магнитного резонанса смеси метилбензилового эфира и толуола в области δ от 0 до 6 м. д.; 60 МГц.

получаем мольное соотношение 1 : 1,519 ± 0,030. Правильное значение лежит в пределах ошибки, а величина ошибки (2 %) типична для определений этого типа (2—4 %). Из рис. II.6 видно, что *высота сигнала* не является точной мерой числа протонов, дающих сигнал, так как ширины сигналов различаются.

Задача II. 1. Определите молярное соотношение метилбензилового эфира и толуола по данным интегрирования, приведенным на рис. II. 6 для метиленовых протонов эфира и метильных протонов толуола.

1.3. Зависимость резонансной частоты от структуры. Общий обзор

Химический сдвиг в спектроскопии ЯМР дает важные сведения, которые, подобно групповым частотам в ИК-спектроскопии, используются для определения строения неизвестных веществ. На рис. II. 7 показаны *характеристические области поглощения* для наиболее важных типов протонов, встречающихся в органических молекулах. Можно сделать следующие общие заключения. Для протонов *алифатических* связей С—Н экранирование уменьшается в ряду $CH_3 > CH_2 > CH$. Так, протоны метильных групп у насыщенного атома углерода дают сигнал

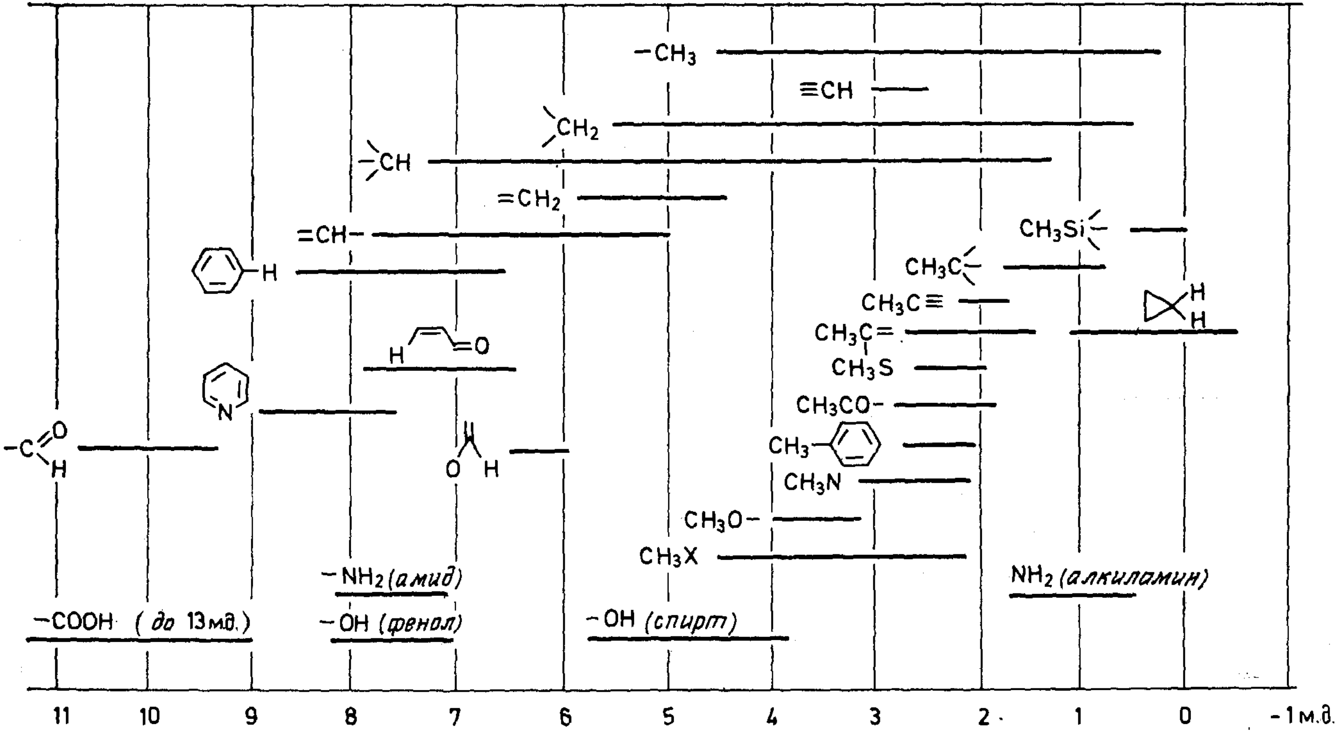


Рис. II.7. Диаграмма характеристических областей поглощения протонов типичных групп в органических соединениях (δ-шкала).

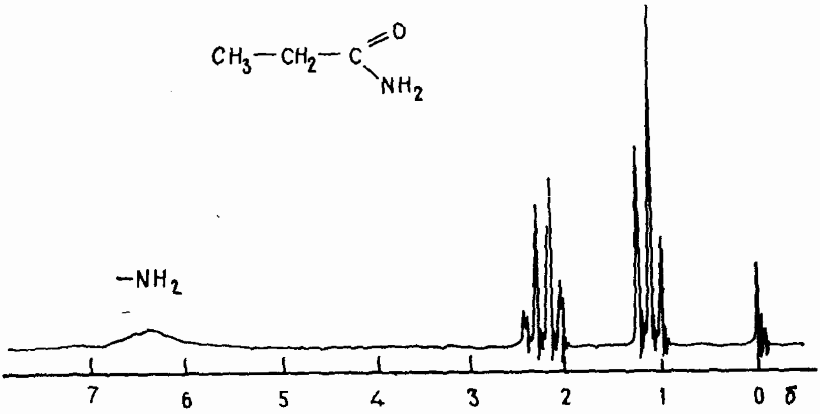


Рис. II. 8. Спектр протонного магнитного резонанса пропиоамида.

при δ 0,9, а резонанс протонов циклогексана наблюдается при δ 1,4. Исключение составляет циклопропан, протоны которого дают сигнал при δ 0,22. Резонансные сигналы *олефиновых* протонов лежат в области от δ 4,0 до δ 6,5. И лишь в особых случаях, таких, как соединения, подобные акролеину (CH_2==CHCHO), они смещаются ниже δ 6,5. Резонансные сигналы протонов *ароматических* молекул проявляются в характеристической области между δ 7,0 и 9,0. Хотя в них, как и в олефинах, атомы углерода также находятся в sp^2-гибридизации, здесь, очевидно, существует дополнительное дезэкранирование. Для ацетиленов наблюдается противоположный эффект, и *ацетиленовый* протон поглощает при δ 2,9. Электроотрицательные элементы, такие, как азот, кислород и галогены, вызывают парамагнитные сдвиги соседних с ними протонов. Тот же эффект дают соседние кратные связи. Резонансные сигналы протонов альдегидной и карбоксильной групп находятся в очень слабом поле. Особого рассмотрения заслуживают сигналы протонов групп OH, NH, NH_2 и COOH. Их положение в спектре сильно зависит от концентрации, температуры и использованного растворителя. Например, сигнал протона группы OH в очищенном метаноле наблюдается при δ 1,4, а в образце, содержащем примеси,— при δ 4,0. Из более детального объяснения, которое будет дано позднее, следует, что причина этого различия состоит в способности группы OH образовывать водородные связи. Присутствие следов кислоты или воды ускоряет процессы обмена, и это также приводит к сдвигу резонансной частоты протона. Помимо этого при химическом обмене может меняться и форма резонансного сигнала. В частности, протоны групп COOH, NH_2 и NH часто дают широкие резонансные сигналы, которые

Таблица II. 1. Резонансные сигналы (значения δ и τ) некоторых органических соединений

Соединение	Тип протона	δ	τ
Циклопропан	$C_3\mathit{H}_6$	0,22	9,78
Этан	$C\mathit{H}_3—C\mathit{H}_3$	0,88	9,12
Этилен	$C\mathit{H}_2=C\mathit{H}_2$	5,84	4,16
Ацетилен	$C\mathit{H}\equiv C\mathit{H}$	2,88	7,12
Бензол	$C_6\mathit{H}_6$	7,27	2,73
Пропилен	$CH_2=CH—C\mathit{H}_3$	1,71	8,29
Пропин	$CH\equiv C—C\mathit{H}_3$	1,80	8,20
Ацетон	$C\mathit{H}_3—CO—C\mathit{H}_3$	2,17	7,83
Циклогексан	$C_6\mathit{H}_{12}$	1,44	8,56
Метилхлорид	$C\mathit{H}_3Cl$	3,10	6,90
Метиленхлорид	$C\mathit{H}_2Cl_2$	5,30	4,70
Хлороформ	$C\mathit{H}Cl_3$	7,27	2,73
Этанол	$C\mathit{H}_3CH_2OH$	1,22	8,78
	$CH_3C\mathit{H}_2OH$	3,70	6,30
	$CH_3CH_2O\mathit{H}$	2,58	7,42
Уксусная кислота	$C\mathit{H}_3COOH$	2,10	7,90
	$CH_3COO\mathit{H}$	8,63	1,37
Ацетальдегид	$C\mathit{H}_3CHO$	2,20	7,80
	$CH_3C\mathit{H}O$	9,80	0,20
Диэтиловый эфир	$(C\mathit{H}_3CH_2)_2O$	1,16	8,84
	$(CH_3C\mathit{H}_2)_2O$	3,36	6,64
Этилацетат	$C\mathit{H}_3COOCH_2CH_3$	2,03	7,97
	$CH_3COOCH_2C\mathit{H}_3$	1,25	8,75
	$CH_3COOC\mathit{H}_2CH_3$	4,12	5,88
Триметиламин	$(C\mathit{H}_3)_3N$	2,12	7,88
Триэтиламин	$(C\mathit{H}_2CH_3)_3N$	2,42	7,58
Толуол	$C_6H_5C\mathit{H}_3$	2,32	7,68
Бензальдегид	$C_6H_5C\mathit{H}O$	9,96	0,04

иногда теряются в шумах (рис. II.8). В завершение этого предварительного обзора мы приводим в табл. II.1 значения химических сдвигов в δ- и τ-шкалах для некоторых протонов ряда малых органических молекул, являющихся характерными представителями нескольких классов соединений.

Задача II. 2. При интегрировании спектра протонного резонанса смеси ацетона, метиленхлорида и хлороформа были получены следующие высоты ступенек на интегральной кривой: 10, 18 и 36 мм для сигналов при δ 7,27, 5,30 и 2,17 соответственно. В каких молярных соотношениях присутствуют эти три вещества?

Задача II. 3. На рис. II. 9 приведены спектр ЯМР и интегральная кривая для смеси толуола, бензола и метиленхлорида. Сделайте отнесение сигналов с помощью данных табл. II. 1 и определите молярные соотношения трех соединений.

Задача II. 4. В спектре протонного резонанса неизвестного соединения на частоте 100 МГц наблюдаются два сигнала при δ 2,32 и δ 7,10 с соотношением площадей 3 : 5. Какая разность химических сдвигов в герцах между этими сигналами будет наблюдаться в спектре на 60 МГц? К какому соединению относятся эти данные, если его молекулярная формула C_7H_8?

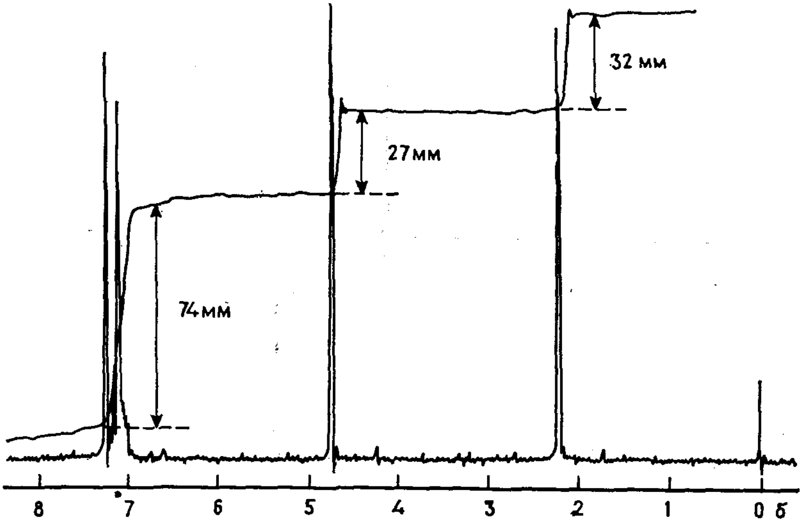


Рис. II. 9. Спектр протонного магнитного резонанса смеси толуола, бензола и метиленхлорида.

Задача II. 5. Какие различия в спектрах ЯМР в положении и площадях резонансных сигналов можно ожидать для следующих пар изомеров:

а) $CH_3-C(CH_3)_2-OCH_2C_6H_5$ а′) $CH_3-O-C(CH_3)_2-C_6H_4CH_3$

б) $CH_3-C(CH_3)_2-C\equiv C-CH_3$ б′) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C\equiv C-H$

Задача II. 6. По спектрам протонного резонанса, приведенным на рис. II. 10, определите строение соединений *а—к*. Приведены также молекулярная формула для каждого соединения и относительные площади сигналов. Указание: решение задач облегчается, если сначала для каждого соединения определить эквиваленты двойной связи. Для соединения $C_aH_b(O_c)$ число двойных связей дается формулой $[(2a+2)-b]/2$.

2. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

2.1. Общие замечания

Сравнивая спектр бензилацетата и спектр этилформиата, приведенные на рис. II. 11, мы замечаем не только различие в положении резонансных сигналов. Сигналы отличаются также

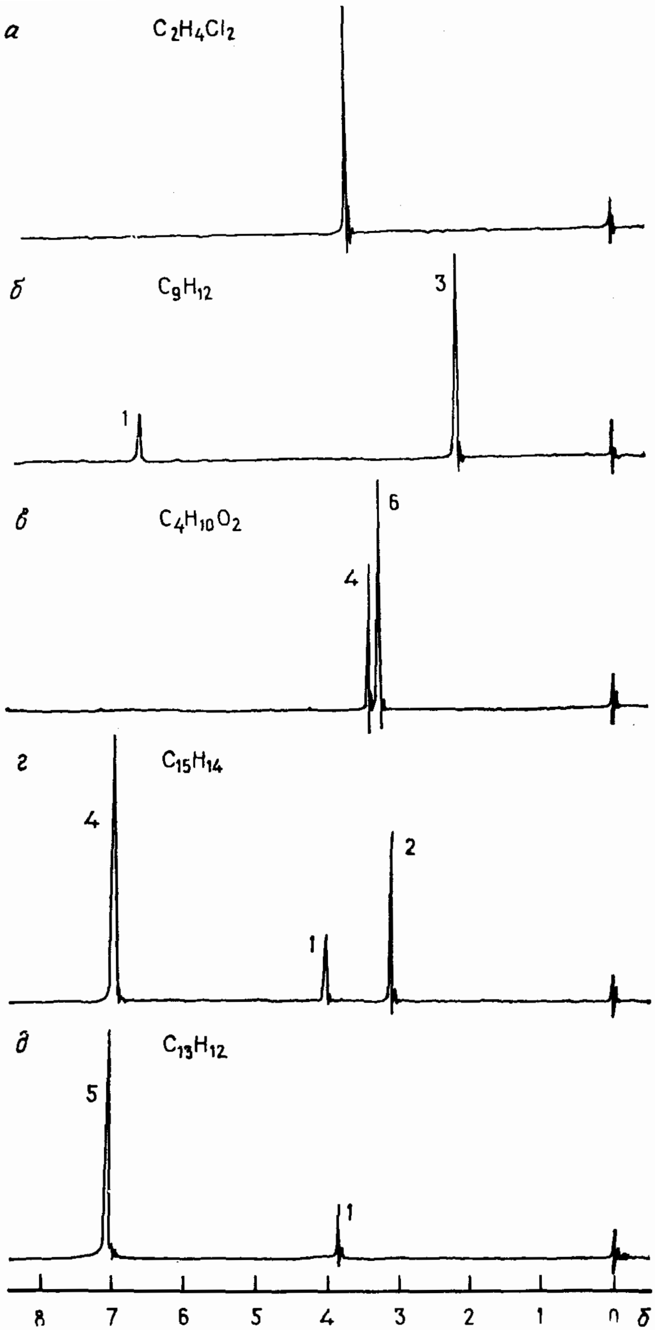
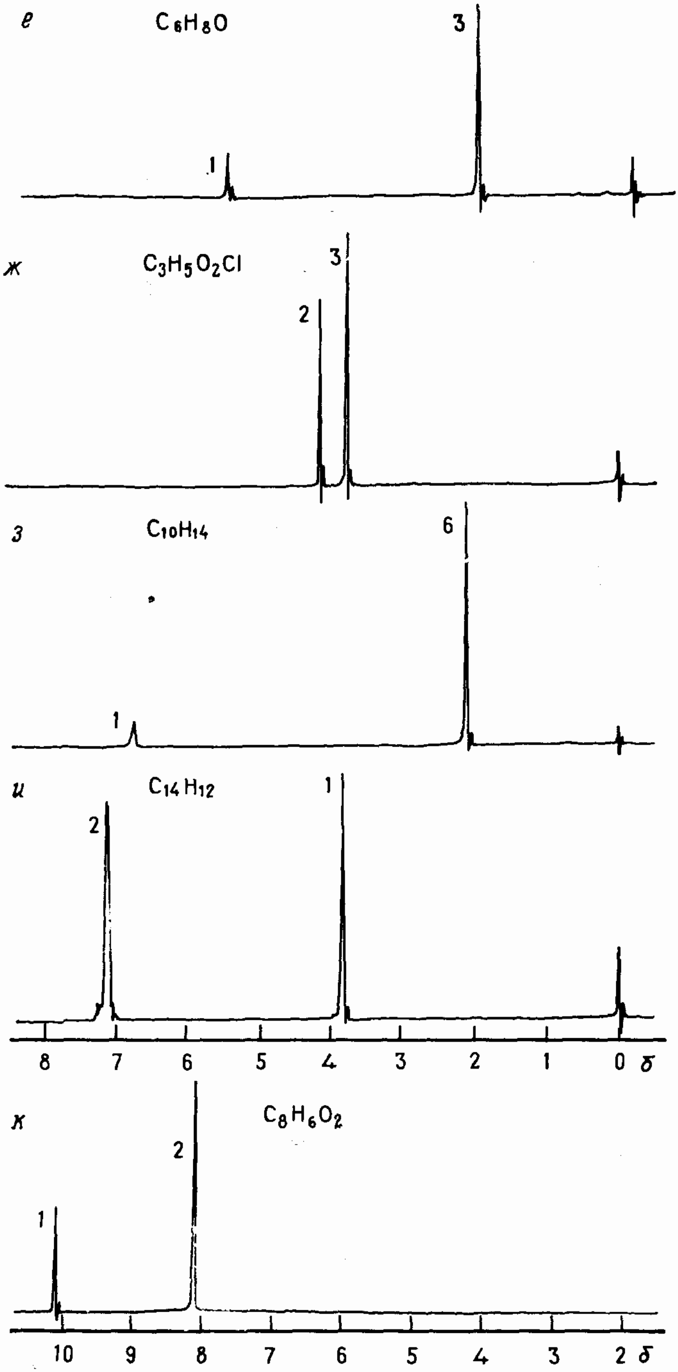


Рис. II. 10. Спектры ЯМР органических соединений (к задаче II. 6).



е
C6H8O
1
3
ж
C3H5O2Cl
2
3
з
C10H14
1
6
и
C14H12
2
1
8 7 6 5 4 3 2 1 0 δ
к
C8H6O2
1
2
10 9 8 7 6 5 4 3 2 δ

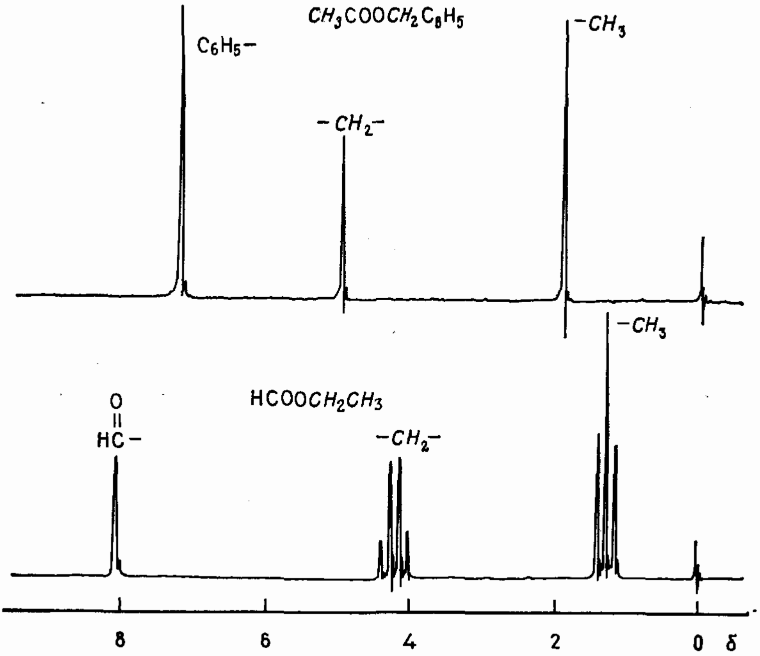


Рис. II. 11. Спектры ЯМР бензилацетата и этилформиата.

мультиплетностью. В одном случае как метильные, так и метиленовые протоны проявляются в спектре как синглеты. В другом — протоны таких же групп дают триплет и квартет соответственно с вполне определенным распределением интенсивностей внутри этих мультиплетов. Причина появления этой тонкой структуры — *спин-спиновое взаимодействие.* Оно возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными протонами, которое передается через электроны химических связей, косвенно соединяющих эти протоны, а не непосредственно через пространство. На рис. II. 12 это схематически показано для молекулы фтороводорода и протонов метиленовой группы. Магнитный момент ядра А вызывает слабую магнитную поляризацию связывающих электронов, которая передается через перекрывающиеся орбитали на ядро Х. Как следствие этого, внешнее поле на ядре Х будет в зависимости от спинового состояния ядра А либо возрастать, либо уменьшаться. Таким образом, локальное магнитное поле, определяющее резонансную частоту ядра Х, изменяется и сигнал ЯМР расщепляется в дублет. То же справедливо и для ядра А. Два спиновых состояния ядра А почти равновероятны, поэтому линии в дублете имеют равную интенсивность. В дальнейшем мы будем на-

зывать ядра, между которыми существует спин-спиновое взаимодействие, *спиновой системой.*

Энергия спин-спинового взаимодействия E между двумя ядрами A и X пропорциональна скалярному произведению их ядерных магнитных моментов μ_A и μ_X, и с помощью уравнения (I. 5) ее можно записать в виде

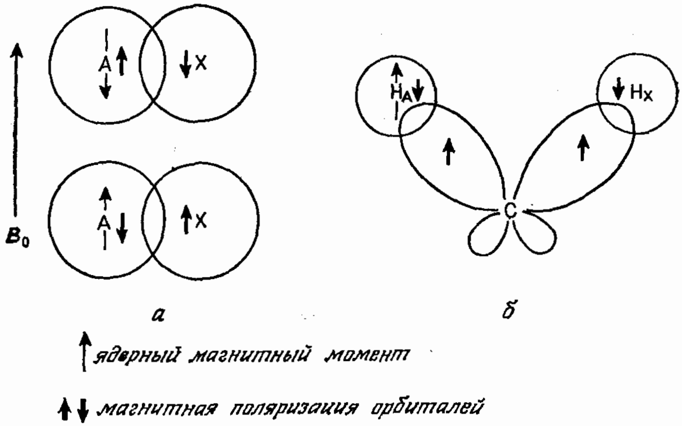
$$E = J_{AX}\mathbf{I}_A\mathbf{I}_X \qquad (II.8)$$

Здесь $\mathbf{I}_A$ и $\mathbf{I}_X$ — так называемые *ядерные спиновые векторы* обоих ядер, а J_{AX} — *скалярная константа спин-спинового взаимодействия* между ними. Из уравнения (I. 5) также следует, что взаимодействие пропорционально произведению гиромагнитных отношений ядер. Чтобы избавиться от этой зависимости, переходят к *приведенной константе спин-спинового взаимодействия* K_{AX}:

$$K_{AX} = (1/\gamma_A\gamma_X)J_{AX} \qquad (II.9)$$

Ее иногда используют, если сравнивают величины констант спин-спинового взаимодействия между разными ядрами или для того, чтобы компенсировать отрицательный знак, обусловленный отрицательным гиромагнитным отношением одного из ядер.

Важное следствие уравнения (II. 8) состоит в том, что энергия спин-спинового взаимодействия, а следовательно, и константа спин-спинового взаимодействия в противоположность химическому сдвигу не зависят от напряженности внешнего магнитного поля. Поэтому константы выражают в единицах частоты,



ис. II. 12. Схема ядерного спин-спинового взаимодействия через посредство язывающих электронов.

– в молекуле HF; *б* — в группе CH_2. Состояние с низкой энергией соответствует ан- параллельной ориентации ядерного и электронного магнитных моментов. Передача гнитной поляризации подчиняется принципу Паули и правилу Хунда. Поэтому маг- тная поляризация орбиталей у разных центров, т. е. орбиталей, участвующих в разовании связи, противоположна. А для вырожденных орбиталей на одном центре, пример для гибридных орбиталей атома углерода, она одинакова.

в герцах. Константа спин-спинового взаимодействия не зависит от рабочей частоты спектрометра. Проводя измерения в разных полях B_0, можно определить, обусловлено ли расщепление линий спин-спиновым взаимодействием. В случае спин-спинового взаимодействия расстояние между линиями в герцах останется неизменным, а если расщепление связано с химическим сдвигом, оно изменится.

Чтобы углубить наше понимание расщепления линий, вызванного спин-спиновым взаимодействием, рассмотрим его с помощью диаграммы энергетических уровней двухспиновой системы. В отсутствие спин-спинового взаимодействия ($J = 0$) мы получим 4 различных состояния для двух ядер во внешнем поле B_0. Это означает, что оба ядерных магнитных момента могут быть ориентированы либо параллельно, либо антипараллельно по отношению к полю B_0; кроме того, один из них может быть параллелен полю, а другой — антипараллелен, и наоборот (рис. II. 13, *а*). Переходы A_1 и A_2 для ядра A имеют здесь одинаковую энергию, и, следовательно, для него наблюдается только одна резонансная линия. Если спин-спиновое взаимодействие наблюдается ($J \neq 0$), то собственные состояния спиновой системы либо стабилизируются, либо дестабилизируются в соответствии с относительной ориентацией ядерных моментов. Принято считать, что при $J > 0$ нижнее энергетическое состояние соответствует антипараллельной ориентации ядерных моментов, и мы будем следовать этому соглашению. Тогда диаграмма энергетических уровней будет иметь вид, приведенный на рис. II. 13, *б*. Можно видеть, что теперь переходы A_1 и A_2 уже различаются по энергии, и это приводит к расщеплению спектральной линии в дублет.

Количественная трактовка спин-спинового взаимодействия в случае системы AX, т. е. для двух ядер A и X, весьма проста, поскольку, как будет показано ниже, собственные значения спиновой системы легко рассчитать, используя соотношение

$$E\,(\text{Гц}) = \sum_i \nu_i m_I(i) + \sum_{i<j}\sum J_{ij} m_I(i)\, m_I(j) \qquad \text{(II. 10)}$$

В обозначениях резонансных частот (в герцах) ν_A и ν_X и константы спин-спинового взаимодействия J_{AX} получим

1) $E_1 = (1/2)\nu_A + (1/2)\nu_X + (1/4)J_{AX}$

2) $E_2 = (1/2)\nu_A - (1/2)\nu_X - (1/4)J_{AX}$

3) $E_3 = -(1/2)\nu_A + (1/2)\nu_X - (1/4)J_{AX}$

4) $E_4 = -(1/2)\nu_A - (1/2)\nu_X + (1/4)J_{AX}$

Дестабилизация или стабилизация собственных состояний системы AX за счет спин-спинового взаимодействия составляет, таким образом, $\pm(1/4)J_{AX}$ в зависимости от того, параллельна

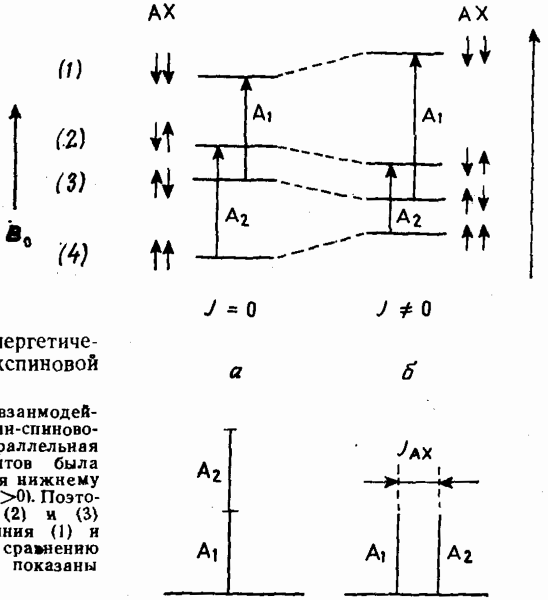


Рис. II. 13. Диаграмма энергетических уровней для двухспиновой системы.

а — без спин-спинового взаимодействия; *б* — при наличии спин-спинового взаимодействия. Антипараллельная ориентация ядерных моментов была принята как соответствующая нижнему энергетическому состоянию ($J>0$). Поэтому собственные состояния (2) и (3) стабилизировались, а состояния (1) и (4) дестабилизировались по сравнению со случаем *а*. Для ясности показаны только линии ядра А.

или антипараллельна ориентация двух ядерных моментов. Применяя *правило отбора* $\Delta m_T = \pm 1$ (где $m_T = \sum_i m_I(i)$ — *полный спин* рассматриваемого собственного состояния), для частот спектральных линий получим

$$(3) \to (1):\ E_1 - E_3 = \nu_A + (1/2)J_{AX} \quad (2) \to (1):\ E_1 - E_2 = \nu_X + (1/2)J_{AX}$$

$$(4) \to (2):\ E_2 - E_4 = \nu_A - (1/2)J_{AX} \quad (4) \to (3):\ E_3 - E_4 = \nu_X - (1/2)J_{AX}$$

Таким образом, расщепление линий при ν_A и ν_X точно равно J_{AX}. По определению константа спин-спинового взаимодействия считается *положительной*, если нижнее энергетическое состояние имеет антипараллельную ориентацию ядерных моментов, как это показано на рис. II. 13. Если справедливо обратное, то константа считается *отрицательной*. Так, константа спин-спинового взаимодействия J двух протонов в метиленовой группе отрицательна, поскольку здесь спаривание спинов, соответствующее низкой энергии, ведет к параллельной ориентации ядерных моментов. Существует обобщенное правило, согласно которому константы спин-спинового взаимодействия через четное число связей отрицательны, а через нечетное число связей положительны. Но позднее будет показано, что оно имеет исключения.

Тот факт, что спин-спиновое взаимодействие передается через химические связи, делает константу J очень чувствительной к типам связей, участвующих в передаче, и к их взаимной пространственной ориентации в молекуле. Прежде чем начать

более детальное обсуждение соотношения между величиной констант спин-спинового взаимодействия J_{HH} и строением органических молекул, мы объясним простые правила, которые используются при интерпретации типичных расщеплений. Эти правила, называемые *правилами первого порядка*, возникли как предельные случаи при квантовомеханическом анализе спектров ядерного магнитного резонанса, который мы будем рассматривать в гл. IV. Поэтому ценность таких правил ограничена, и в связи с их введением мы должны обсудить несколько положений, которые позволят нам очертить пределы их применимости.

2.2. Простые правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах

Рассмотрим еще раз сигналы этильной группы в спектре этилформиата (рис. II. 11). По интенсивностям триплет и квартет можно отнести к метильной и метиленовой группам соответственно. Число линий в каждом сигнале, т. е. его мультиплетность, на единицу больше, чем число протонов в соседней группе. Это можно понять, если мы рассмотрим возможные комбинации магнитных квантовых чисел $m_I(i)$ протонов каждой группы. Если мы теперь используем волновые функции α и β как характеристики двух возможных спиновых состояний отдельных протонов, то получим следующую схему:

CH_2-группа			m_T	CH_3-группа			m_T
	$\alpha\alpha$		+1		$\alpha\alpha\alpha$		+3/2
$\alpha\beta$		$\beta\alpha$	0	$\alpha\alpha\beta$	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\alpha$	+1/2
	$\beta\beta$		−1	$\alpha\beta\beta$	$\beta\alpha\beta$	$\beta\beta\alpha$	−1/2
					$\beta\beta\beta$		−3/2

Отдельные комбинации отличаются значениями *полного спина* m_T, который характеризует магнитные свойства рассматриваемой группы ядер. Три протона метильной группы могут находиться в четырех различных магнитных состояниях. По аналогии с анализом, проведенным выше для двухспиновой системы, это приводит к возникновению квартета в резонансном сигнале метиленовых протонов. А распределение интенсивностей в нем 1 : 3 : 3 : 1 соответствует вероятностям реализации различных комбинаций спинов. Полностью аналогичное рассмотрение применимо к структуре резонансного сигнала метила. Обобщение ведет к следующим правилам, которые можно легко подтвердить с помощью уравнения (II. 10).

1. Для ядер со спиновым квантовым числом $I = 1/2$ *мультиплетность сигнала* равна $n + 1$, где n — число ядер в соседней группе. Если имеется другая соседняя группа, протоны которой отличаются по химическому сдвигу от протонов первой, ее влияние на мультиплетность следует рассматривать отдельно. При этом последовательность, в которой рассматриваются эффекты протонов соседних групп, не имеет значения. Так, если ядро H_M имеет два химически различных соседних ядра H_A и H_X, то сигнал H_M расщепляется в дублет дублетов. Триплет будет наблюдаться лишь в том случае, если случайно J_{AM} и J_{MX} окажутся одинаковыми.

2. *Расстояния между линиями* мультиплетов в герцах (величины расщеплений) соответствуют константам спин-спинового взаимодействия между рассматриваемыми ядрами.

3. *Относительные интенсивности* линий внутри мультиплета соответствуют коэффициентам биномиального ряда $1 : n/1 : n(n-1)/(2 \cdot 1) : n(n-1)(n-2)/(3 \cdot 2 \cdot 1) \ldots$ Эти коэффициенты можно определить из треугольника Паскаля.

n													
$n = 0$							1						
1						1		1					
2					1		2		1				
3				1		3		3		1			
4			1		4		6		4		1		
5		1		5		10		10		5		1	
6	1		6		15		20		15		6		1

Треугольник Паскаля

4. *Величина* спин-спинового взаимодействия в общем уменьшается при возрастании числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра. В конечном итоге константа спин-спинового взаимодействия по порядку величины становится близкой к естественной ширине линии, и в этом случае уже не наблюдается расщепления.

5. *Вид спинового мультиплета* не зависит от *знаков констант спин-спинового взаимодействия*. Знаки констант необходимо определять другими способами, и мы вернемся к этому позднее.

Четвертое правило становится понятным, если мы сравним спектры этилформиата и бензилацетата, приведенные на рис. II.12. В первом случае взаимодействие протонов групп CH_2 и CH_3 осуществляется через три связи, а во втором — через пять связей. В бензилацетате оно оказывается слишком слабым и не приводит к расщеплению.

Характер расщеплений сигналов ряда алкильных групп демонстрирует применимость приведенных выше правил. Вид

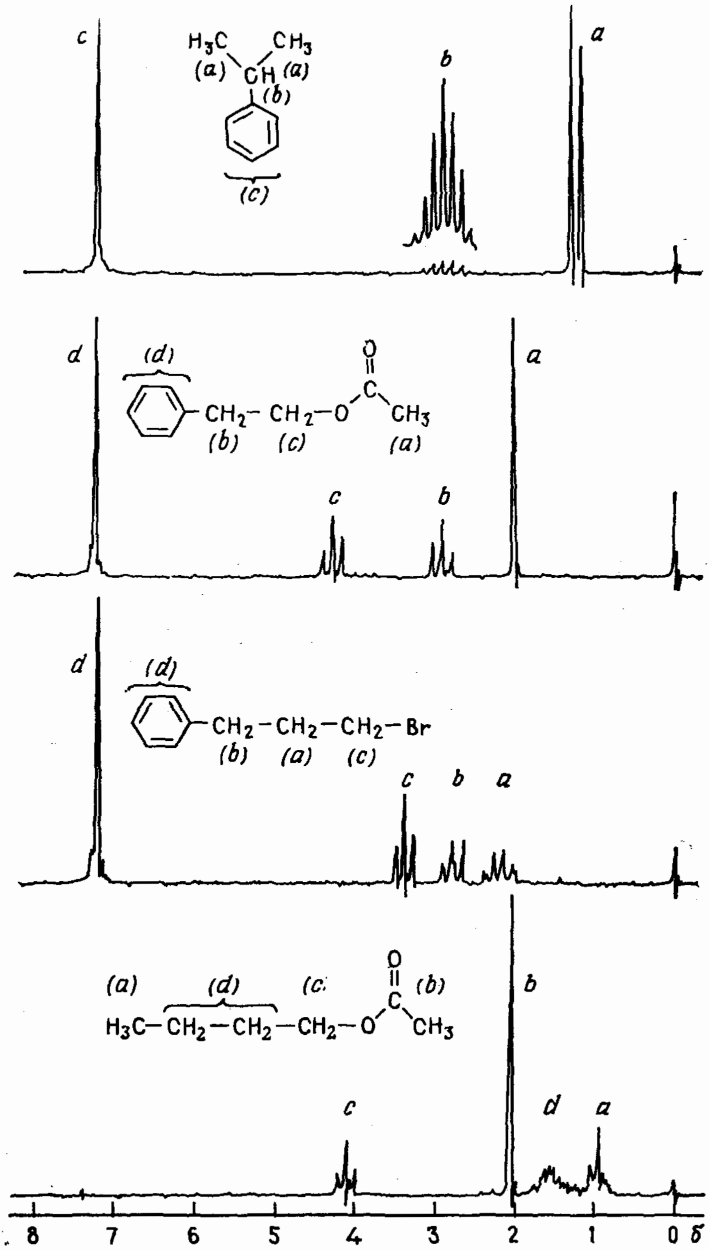


Рис. II. 14. Характерные примеры спиновых мультиплетов некоторых алкильных групп. В случае 3-бром-1-фенилпропана и бутилацетата наблюдаются отклонения от правил первого порядка.

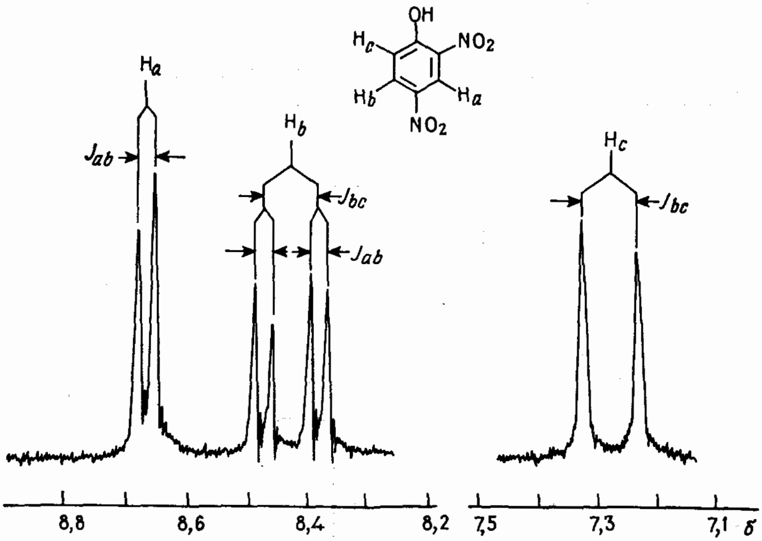


Рис. II. 15. Спин-спиновые расщепления сигналов в спектре протонного магнитного резонанса 2,4-динитрофенола на частоте 100 МГц. Находим J_{bc} = 9,1 Гц, J_{ab} = 2,8 Гц. J_{ac} не наблюдается (правило 4).

мультиплета этильной группы уже обсуждался выше. На рис. II. 14 показаны характерные расщепления сигналов нескольких других групп. Однако даже здесь заметны отклонения от правил первого порядка. Они проявляются и в числе линий, т. е. в *мультиплетности* сигналов, и в *распределении интенсивностей* линий.

Из предшествующего обсуждения ясно, что константа спин-спинового взаимодействия определяется из спектра измерением расстояния между соседними линиями рассматриваемого мультиплета. Наблюдаемое расщепление должно тогда присутствовать в сверхтонкой структуре сигналов протонов соседних групп. Как пример на рис. II. 15 показаны сигналы ароматических протонов 2,4-динитрофенола. Примем за основу правило 4, согласно которому величина J уменьшается с увеличением числа связей между взаимодействующими протонами. На этом основании должно быть сделано следующее отнесение: $J_{ac} < J_{ab} < J_{bc}$.

В тех случаях, когда в спин-спиновом взаимодействии участвует ядро, для которого спиновое квантовое число I больше 1/2, мультиплетность и распределение интенсивностей отклоняются от приведенных выше правил. Например, соседний дейтрон ($I = 1$) расщепляет сигнал протона в триплет с линиями равной интенсивности. Действительно, для спина дейтрона возможны три ориентации относительно внешнего поля, а именно

$m_I = +1, 0$ и -1, которые практически равновероятны. В общем мультиплетность сигнала ЯМР (число линий N), обусловленная спин-спиновым взаимодействием с n соседними ядрами, определяется соотношением $N = 2nI + 1$.

Задача II. 7. Каковы должны быть мультиплетность и распределение интенсивностей в соответствии с правилами первого порядка для сигналов ядер

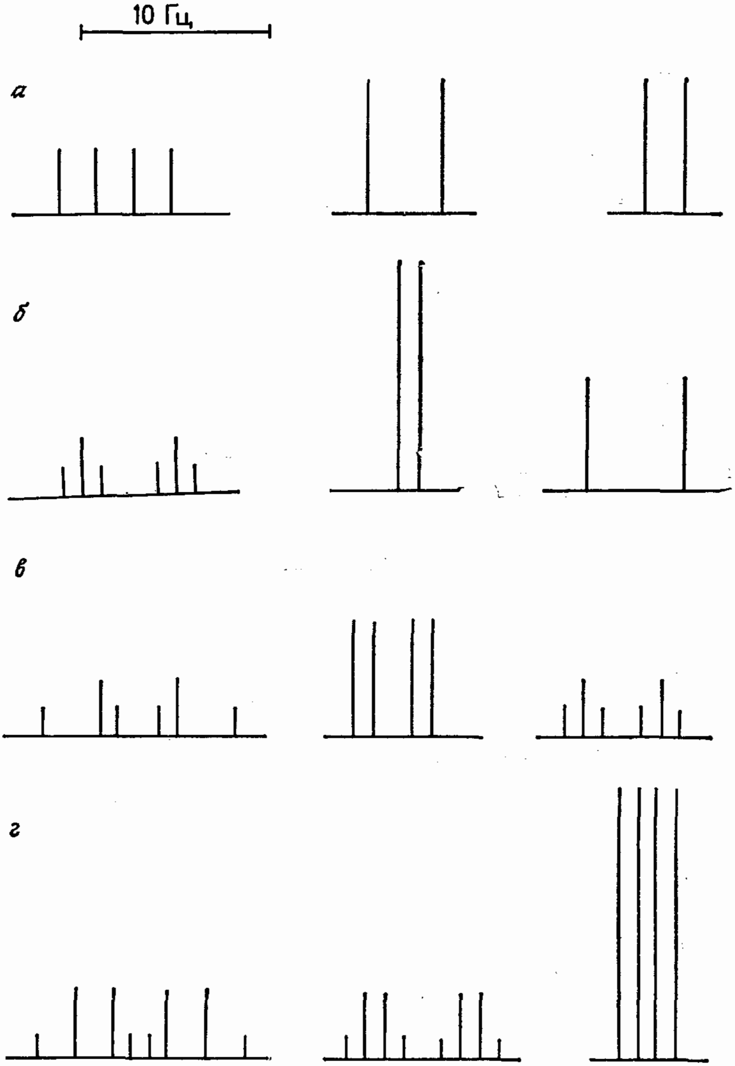


Рис. II. 16. Схематическое представление спиновых расщеплений в спектрах ряда систем трех групп протонов (к задаче II. 8).

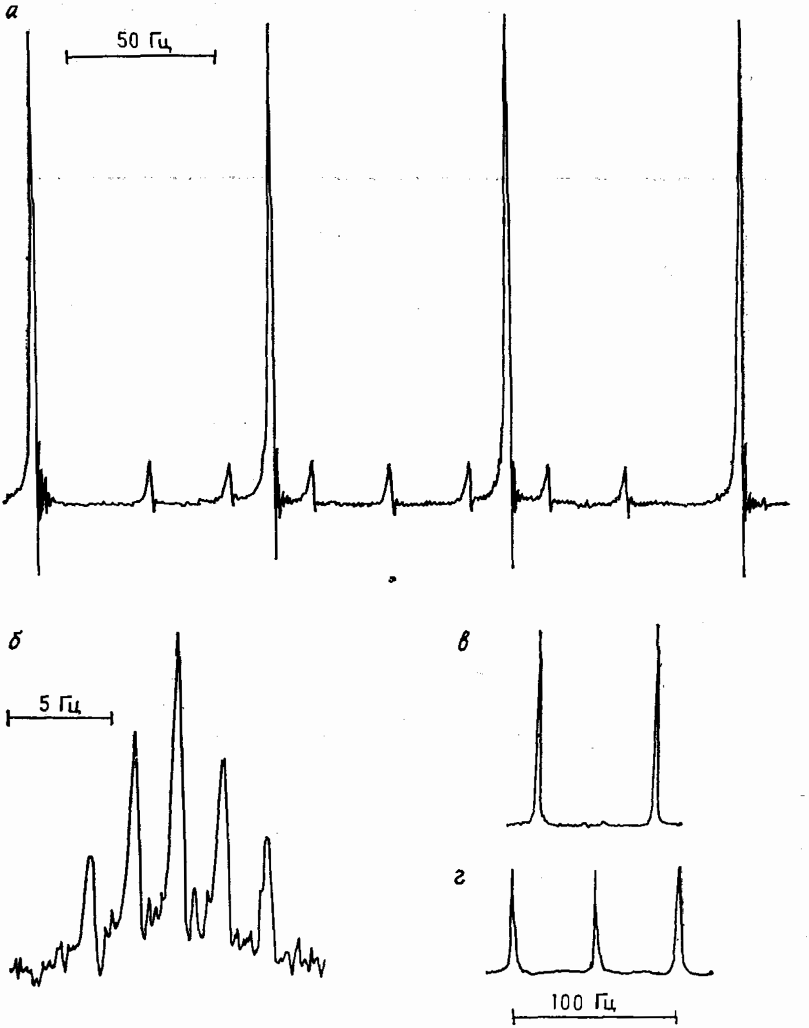


Рис. II. 17. Спектры ЯМР $NaBH_4$, $C_6D_5CHD_2$, $^{14}NH_4^+$ и $^{15}NH_4^+$ (к задаче II. 9).

a, *b*, *c* и *d* в соединениях 1—6. Следует учитывать спин-спиновое взаимодействие через 2 или 3 связи.

1) CH_3—OH; 2) $(CH_3)_3C$—CH_2Br; 3) CH_3—CHCl—CH_2—O—CH_3;
a b a b a b c d

4) CF_3—CHF—CH_3; 5) $(CH_3)_2CH$—O—CH_2—CH_3; 6) $CHDCl_2$.
a bc d a b c d a b

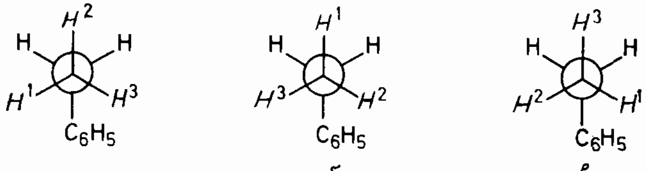
Задача II. 8. На рис. II. 16 схематически показаны спиновые расщепления линий в спектрах трех различных протонов или групп, которые мы обозначим

через A, M и X. Определите константы спин-спинового взаимодействия J_{AM}, J_{AX} и J_{MX}, а также число ядер в каждой группе, пользуясь мультиплетностью сигналов и распределением интенсивностей в них.

Задача II. 9. На рис. II. 17 показаны спектры протонного резонанса $NaBH_4$ и $C_6H_5CHD_2$, а также аммониевых ионов $^{14}NH_4^+$ и $^{15}NH_4^+$. Сделайте отнесение спектров, объясните мультиплетность сигналов и укажите значения констант спин-спинового взаимодействия.

2.3. Пределы применимости простых правил расщепления

2.3.1. *Представление о магнитной эквивалентности.* Мы уже отмечали, что необходимо сделать несколько разъясняющих замечаний о ценности правил первого порядка для анализа тонкой структуры сигналов ЯМР. Часто даются объяснения, которые приводят к ошибочному мнению, будто между протонами внутри группы нет спин-спинового взаимодействия. Например, его нет между тремя протонами метильной группы, поскольку это никак не сказывается на спектре. В связи с этим мы сформулируем здесь правило, которое будет детально разъяснено позднее. Оно гласит: *спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами не проявляется в спектре. Магнитно эквивалентными* мы называем такие ядра, которые имеют одну и ту же резонансную частоту и общее для всех характеристическое значение константы спин-спинового взаимодействия с ядрами любой соседней группы. Ядра с одинаковой резонансной частотой называют *изохронными*. Часто они и химически эквивалентны, т. е. имеют одинаковое химическое окружение. Однако химически эквивалентные ядра не обязательно являются магнитно эквивалентными (см. также разд. 1, гл. VI). Протоны метильной группы магнитно эквивалентны, поскольку вследствие быстрого вращения вокруг связи C — C все три протона приобретают одинаковые усредненные по времени резонансные частоты. Константа спин-спинового взаимодействия с протонами соседней CH_2- или CH-группы аналогичным образом одинакова для всех трех протонов, поскольку все три конформации *а*, *б* и *в* одинаковы по энергии и равно заселены. Поэтому геометрические соотношения



а *б* *в*

между метильными протонами и соседями, определяющие величину константы спин-спинового взаимодействия, становятся оди-

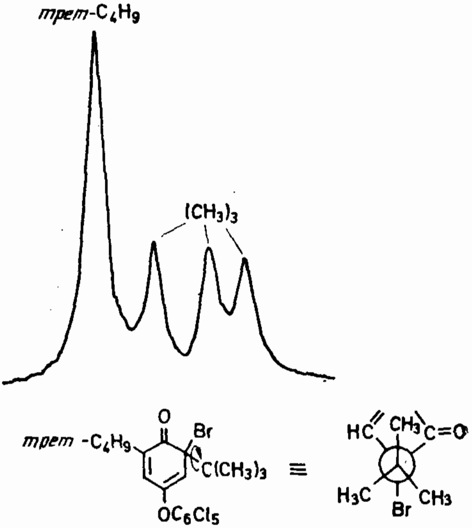
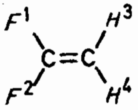


Рис. II. 18. Сигналы протонов химически неэквивалентных метильных групп *трет*-бутильного радикала в 6-бром-4-пентахлорфенокси-2,4-ди(*трет*-бутил)циклогексадиен-2,4-оне-1 при —90 °C на 220 МГц (Кесслер [2]).

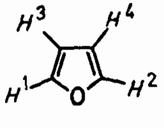
Спин-спиновое взаимодействие между протонами метильных групп мало и ведет только к уширению линий.

наковыми для каждого из них. Те же аргументы применимы и для девяти протонов *трет*-бутильной группы. Однако скорость вращения этой группы вокруг связи с соседним углеродом в некоторых особых случаях можно в такой степени понизить путем охлаждения до низких температур, что в спектре ЯМР удается различить химически различные метильные группы (рис. II. 18).

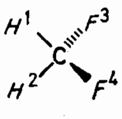
В других классах соединений магнитная неэквивалентность протонов предопределяется их строением. Протоны в 1,1-дифторэтилене (**1**), так же как и два ядра фтора, химически эквивалентны, но магнитно неэквивалентны, поскольку для них наблюдаются две различные константы спин-спинового взаимодействия. В этом случае $J_{1,3} \neq J_{1,4}$ (или $J_{цис} \neq J_{транс}$). Аналогичным образом для протонов фурана (**2**) имеются две неодинаковые константы спин-спинового взаимодействия $J_{1,3}$ и $J_{1,4}$. Поэтому в нем два α-протона и соответственно два β-протона магнитно неэквивалентны. Напротив, в дифторметане (**3**) протоны, а также и ядра фтора магнитно эквивалентны ($J_{1,3} = J_{1,4} = J_{2,3} = J_{2,4}$).



1



2



3

В обычной классификации спиновых систем принимаются во внимание эти различные свойства ядер. Как будет детально

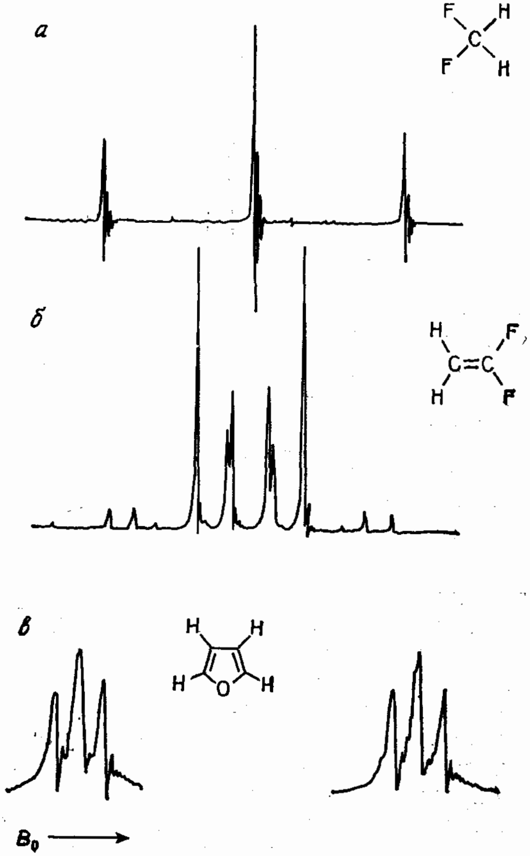


Рис. II. 19. Спектры протонного магнитного резонанса дифторметана (*а*), 1,1-дифторэтилена (Беккер [3]) (*б*) и фурана (*в*).

объяснено ниже (разд. 1 гл. V), магнитные ядра в 1,1-дифторэтилене и фуране представляют системы $AA'XX'$, а в дифторметане — систему A_2X_2.

Следует обратить особое внимание на то, что простые правила, сформулированные выше для объяснения сверхтонкой структуры в спектрах ядерного магнитного резонанса, применимы только к группам магнитно эквивалентных ядер. Если ядра в группе магнитно неэквивалентны, то непосредственно из спектра уже нельзя получить отдельные константы спин-спинового взаимодействия, а химический сдвиг можно с достаточной точностью определить по центру мультиплета без анализа спектра лишь при условии, что выполняется соотношение $J/\nu_0\delta < 0{,}1$ (см. разд. 2.3.2 этой главы). Это легко видеть, сравнив спектры

дифторметана и 1,1-дифторэтилена на рис. II. 19. В первом (рис. II. 19, *а*), как и ожидалось, резонансный сигнал протонов наблюдается в виде триплета, а во втором (рис. II. 19, *б*) возникает сложный мультиплет. В этом случае константы спин-спинового взаимодействия можно определить только при точном анализе, процедуру которого мы рассмотрим в гл. V. В дополнение к этому мы должны особо подчеркнуть, что наличие в спектре простых спиновых мультиплетов не всегда дает гарантию применимости правил первого порядка. Например, в спектре фурана присутствуют два триплета с центрами при δ 6,37 и 7,42 (рис. II. 19, *в*). Но, как уже было объяснено выше, этот спектр нельзя интерпретировать так, будто два α-протона одинаково взаимодействуют с двумя β-протонами с константой спин-спинового взаимодействия J=3,2 Гц. Константу спин-спинового взаимодействия здесь нельзя определить из расстояний между линиями в мультиплете. К трактовке таких обманчиво простых спектров мы вернемся в гл. V.

2.3.2. Значение отношения $J/\nu_0\delta$. Еще одно важное ограничение применимости правил первого порядка состоит в том, что их можно с уверенностью использовать, только если разность химических сдвигов отдельных групп магнитно эквивалентных ядер $\nu_0\delta$ (Гц) велика по сравнению с константой спин-спинового взаимодействия между этими группами. Тогда мы говорим о *спектре первого порядка*. Если же величина $\nu_0\delta$ того же порядка, что и константа спин-спинового взаимодействия, то в спектре наблюдается больше линий, чем можно ожидать на основании правил первого порядка (рис. II. 20). Нужно заметить, что коренным образом затрагивается и распределение интенсивностей в двух группах сигналов. Интенсивность линий, ближайших к мультиплету соседней группы, сильно увеличивается, а интенсивность удаленных линий падает. Этот эффект называют *эффектом крыши*. Эффект крыши играет значительную диагностическую роль при отнесении констант спин-спинового взаимодействия. Он указывает, расположен ли сигнал соседней группы, взаимодействующей с рассматриваемой, в более сильном или в более слабом поле по отношению к ее сигналу.

Увеличение мультиплетности и искажение распределения интенсивностей является, таким образом, указанием на *спектры более высокого порядка*, которые следует анализировать более точными методами. Применяя к ним правила первого порядка для определения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, получают лишь приближенные значения. При этом ошибки становятся все больше и больше по мере увеличения отношения $J/\nu_0\delta$. В общем можно принять, что при $J/\nu_0\delta <$ $\leq$ 0,1 возникающие ошибки по величине близки к экспериментальной ошибке и ими можно пренебречь.

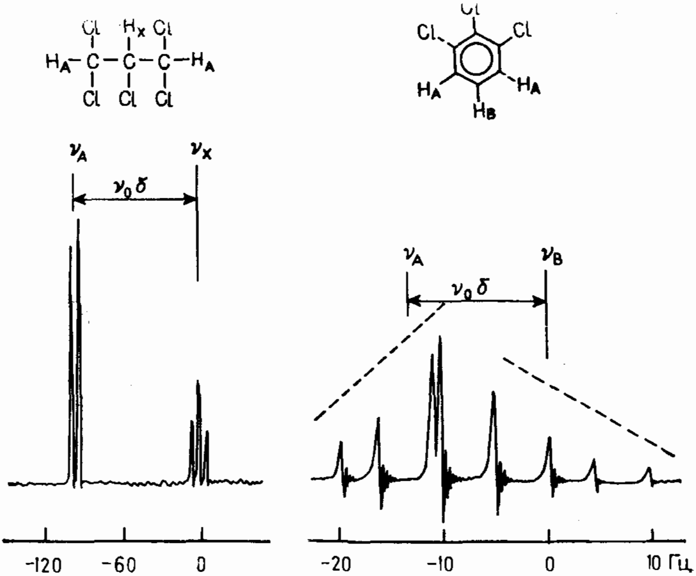


Рис. II.20. Спектры протоиного магнитного резонанса 1,1,2,3,3-пентахлорпропана и 1,2,3-трихлорбензола.

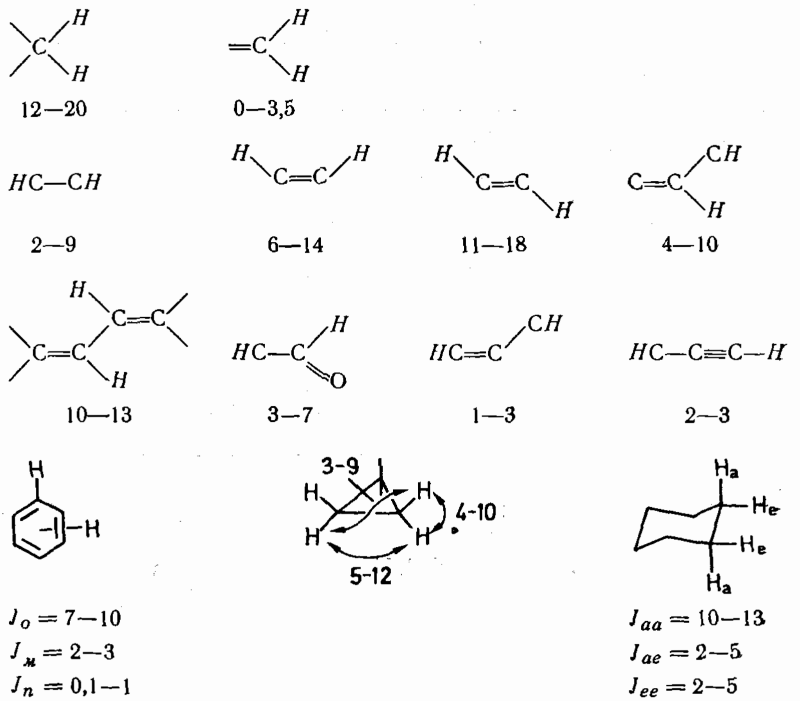
В первом случае отношение $J/\nu_0\delta$ составляет 0,06, а во втором — 0,7. Число линий во втором спектре увеличивается от пяти до восьми.

В заключение необходимо подчеркнуть, что все спектры более высокого порядка в отличие от спектров первого порядка зависят от *относительных знаков* констант, если в спиновую систему входит больше двух ядер. Поэтому в спектрах высоких порядков относительные знаки констант можно определить при детальном анализе спектра. В спектре первого порядка определить знаки можно только с помощью дополнительных экспериментов. Эту проблему мы рассмотрим в гл. IX. Определение *абсолютных знаков* констант спин-спинового взаимодействия оказалось возможным лишь в нескольких случаях. Знаки этих параметров, знание которых существенно для содержательного обсуждения экспериментальных данных, приведены в гл. IV. В большинстве случаев эти знаки определяют по отношению к константе спин-спинового взаимодействия через одну связь между протоном и ядром ^{13}C, положительный знак которой надежно установлен.

2.4. Зависимость спин-спинового взаимодействия от структуры. Общий обзор

Мы заканчиваем это обсуждение, как и в случае химического сдвига, общим обзором зависимости спин-спинового взаимодействия H — H от строения. С этой целью в табл. II.2 приведены

Таблица II.2. Типичные значения констант спин-спинового взаимодействия (Гц) в органических соединениях



наиболее важные типы спин-спиновых взаимодействий и диапазоны изменений констант для них. Из этих данных видно, что величина константы спин-спинового взаимодействия между протонами обычно лежит в интервале 5—17 Гц и этот параметр очень чувствителен к геометрии пути, по которому происходит взаимодействие, т. е. к стереохимии молекулы. Типичный пример представляет спин-спиновое взаимодействие олефиновых протонов. Для пары изомеров $J_{транс}$ всегда больше, чем $J_{цис}$. Аналогично мы видим, что в циклогексанах $J_{aa} > J_{ee}$. С другой стороны, в циклопропане мы наблюдаем, что $J_{транс} < J_{цис}$. Кроме того, в группах типа H — C — O — H и H — C — N — H спин-спиновое взаимодействие может передаваться через гетероатомы, а не только по углеродному скелету. *Дальние константы спин-спинового взаимодействия* более чем через три связи обычно наблюдаются в ненасыщенных системах, в которых эффективными передатчиками магнитной информации оказываются π-электроны.

Наконец, на константы спин-спинового взаимодействия во многих молекулах оказывают влияние конформационные равновесия, и наблюдаемые значения являются средневзвешенными величинами от параметров различных конформеров. То же справедливо, конечно, и в отношении химических сдвигов (см. гл. VIII).

Задача II. 10. На рис. II. 21 представлены спектры протонного магнитного резонанса на 60 МГц для ряда соединений, в которых значительное расщепление сигналов обусловлено спин-спиновым взаимодействием. 1. Определите строение соединений *а* — *е*. 2. Сделайте отнесение сигналов в спектре винилацетата *д* с помощью определения констант спин-спинового взаимодействия. 3. Проанализируйте сигналы поглощения олефиновых протонов в спектре кротонового альдегида *е*, определите константы спин-спинового взаимодействия, сделайте их отнесение. Какой протон дает сигнал в более слабом поле?

Задача II. 11. На рис. II. 22 показан спектр протонов H_a и H_b пиримидина на частоте 90 МГц. Сделайте отнесение сигналов и определите константы спин-спинового взаимодействия.

Задача II. 12. На рис. II. 23 приведены резонансные сигналы олефиновых протонов туевого эфира. Сделайте отнесение сигналов и определите вицинальные константы спин-спинового взаимодействия.

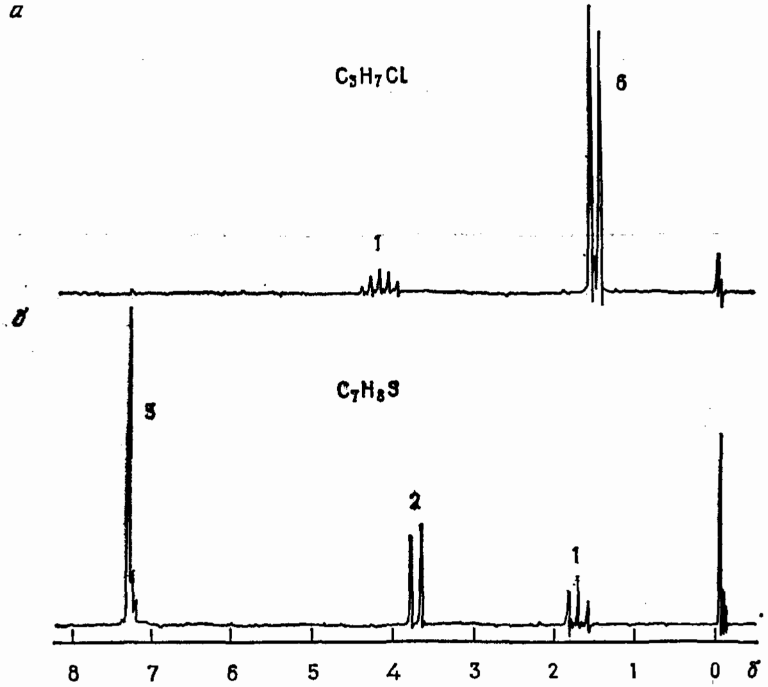
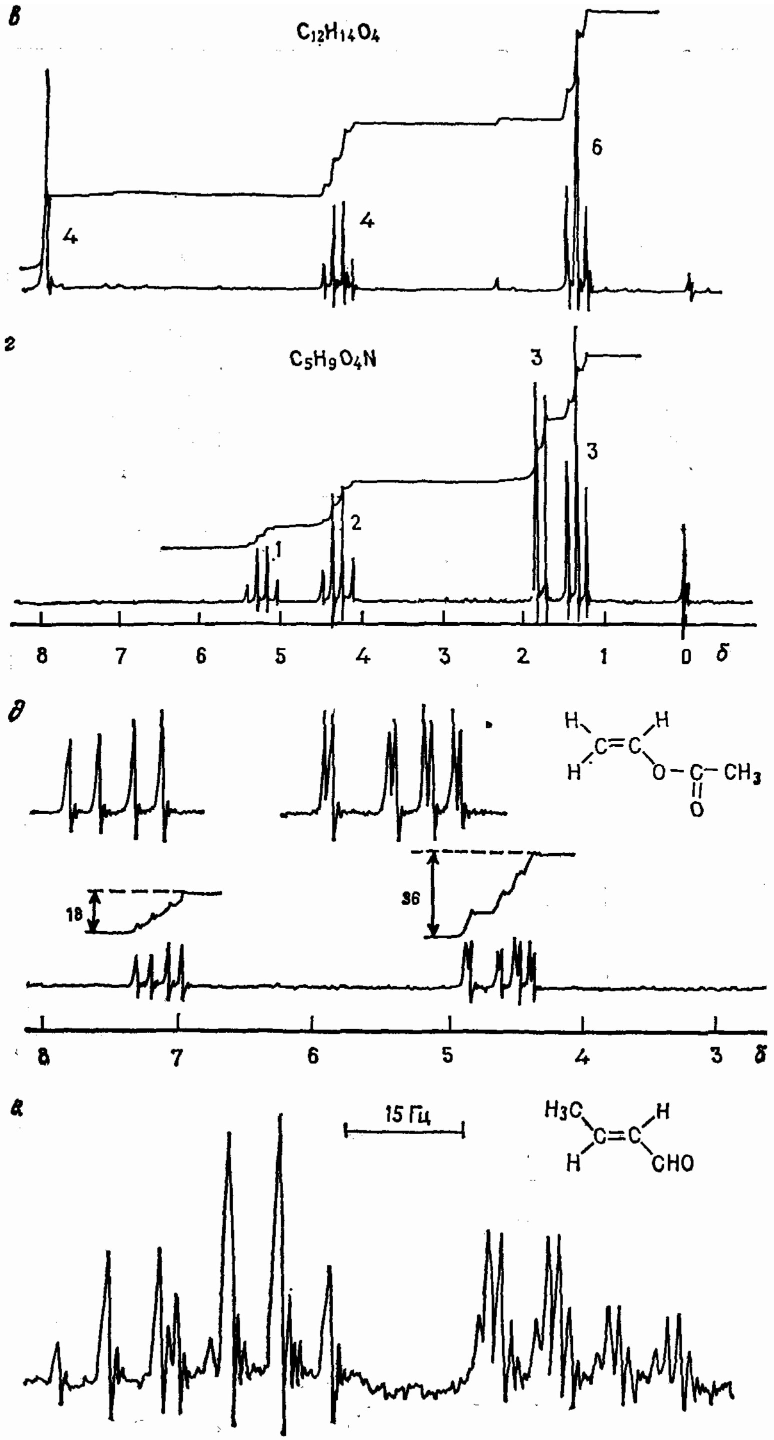


Рис. II. 21. Спектры протонного магнитного резонанса ряда соединений (к задаче II. 10).



в
$C_{12}H_{14}O_4$
4
4
6
г
$C_5H_9O_4N$
1
2
3
3
8 7 6 5 4 3 2 1 0 δ
д
18
36
H
H
H
C=C
O–C–CH3
O
8 7 6 5 4 3 δ
е
15 Гц
H3C
H
H
C=C
CHO

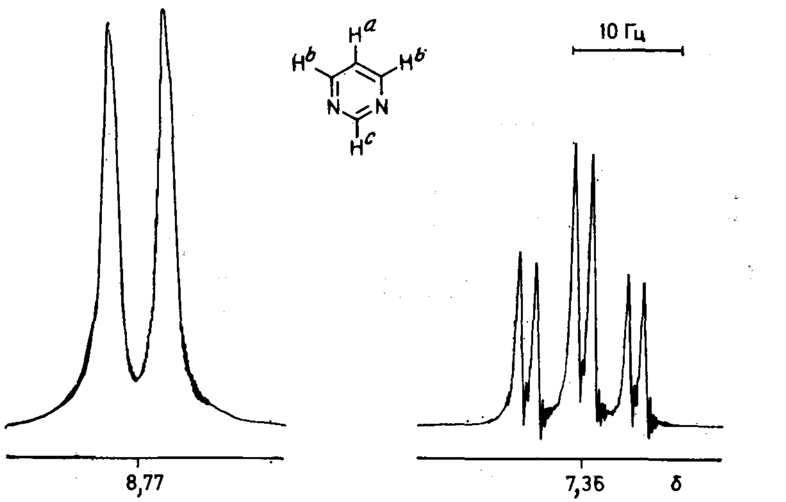


Рис. II. 22. Сигналы протонов H_a и H_b в спектре пиримидина (к задаче II. 11)

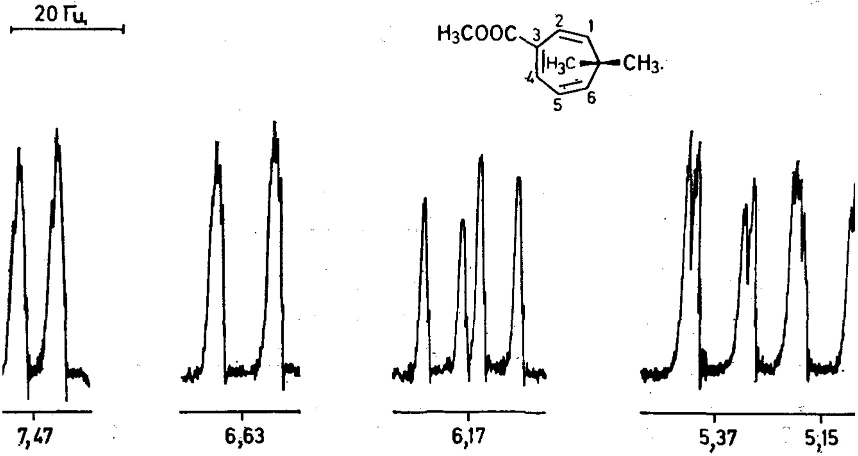


Рис. II. 23. Сигналы олефиновых протонов в спектре туевого эфира (к задаче II.12).

Литература *

1. Б71.
2. *Kessler H.*, Angew. Chem., **82**, 237 (1970).
3. Б3, с. 92.

Рекомендуемая литература

Учебники Б3, Б4, Б7, Б17.

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

Глава III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В предыдущей главе были введены основные параметры спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Теперь мы обсудим более детально экспериментальные аспекты метода.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА И АМПУЛЫ

Приготовление образца для измерения спектров протонного магнитного резонанса предельно просто. Предпочтительнее использовать растворители, не содержащие протонов, однако это ограничение не очень существенно, так как легко доступны дейтерированные растворители. Для неполярных соединений почти во всех случаях можно использовать тетрахлорид углерода, а для полярных соединений в большинстве случаев подходит хлороформ. Для того чтобы избежать наложения резонансного сигнала протона хлороформа, используется продажный дейтерохлороформ (изотопическая чистота 99,8 %). Эти два растворителя используют в 90 % случаев, а для слаборастворимых образцов доступны другие дейтерированные растворители: диметилсульфоксид-d_6, ацетон-d_6, ацетонитрил-d_3, бензол-d_6 и D_2O. Свойства наиболее часто используемых растворителей приведены в табл. III. 1.

Другой аспект выбора растворителя связан с тем, что в некоторых случаях исследуемое соединение получают в ЯМР-ампуле путем реакции исходного продукта с растворителем или каким-либо третьим компонентом. Например, протонированные кетоны получаются в трифторуксусной кислоте, а простые карбониевые ионы непосредственно наблюдались впервые при взаимодействии алифатических фторидов с SbF_5 с образованием соответствующих гексафторантимонатов $R{-}F + SbF_5 \rightarrow R^+[SbF_6]^-$. Аналогичные результаты получаются при использовании так называемой «магической кислоты», т. е. смеси фторсульфоновой кислоты и SbF_5. Очевидно, что в таких случаях выбор растворителя представляет собой нечто большее, чем просто стандартную процедуру; кроме того, в этих и других подобных примерах ЯМР-ампулы используются в качестве весьма полезного «реакционного сосуда» в органической химии.

Таблица III.1. Свойства некоторых растворителей, часто используемых в спектроскопии ЯМР

Растворитель: Название	Растворитель: Формула	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Объемная магнитная восприимчивость, $\chi_v \cdot 10^6$	Величина δ	Величина τ
Тетрахлорид углерода	CCl_4	76,8	—22,8	—0,684	—	—
Сероуглерод	CS_2	46,3	—111,5	—0,681	—	—
Хлороформ	$CHCl_3$	61,3	—63,5	—0,733	7,27	2,73
Хлороформ-d	$CDCl_3$					
Диметилсульфоксид	CH_3SOCH_3	189	18,4	—0,609	2,58	7,42
Диметилсульфоксид-d_6	CD_3SOCD_3					
Ацетонитрил	CH_3CN	82	—45,7	—0,486	1,95	8,05
Ацетонитрил-d_3	CD_3CN					
Ацетон	CH_3COCH_3	56,5	—95	—0,460	2,05	7,95
Ацетон-d_6	CD_3COCD_3					
Метиленхлорид	CH_2Cl_2	40,1	—95,1	—0,733	5,35	4,65
1,4-Диоксан	$C_4H_8O_2$	101,5	12	—0,589	3,68	6,32
Циклогексан	C_6H_{12}	81,4	6,5	—0,631	1,43	8,57
Бензол	C_6H_6	80,1	5,5	—0,626	7,27	2,73
Пиридин	C_5H_5N	115,3	—42	—0,612	6,9—8,5	1,5—3,1
Вода	H_2O	100	0,0	—0,721	4,8	5,2
Трифторуксусная кислота	CF_3COOH	72,4	—15,3	—	11,6	—1,6
Диоксид серы	SO_2	—10,0	—75,5	—0,812	—	—

Нужно заметить, что небольшие (обычно менее 0,5 %) примеси недейтерированного вещества в дейтерированном растворителе дают, как правило, слабые сигналы в спектре ЯМР. Для ряда растворителей эти сигналы показаны на рис. III.1. Спин-спиновые расщепления, наблюдаемые в случае диметилсуль-

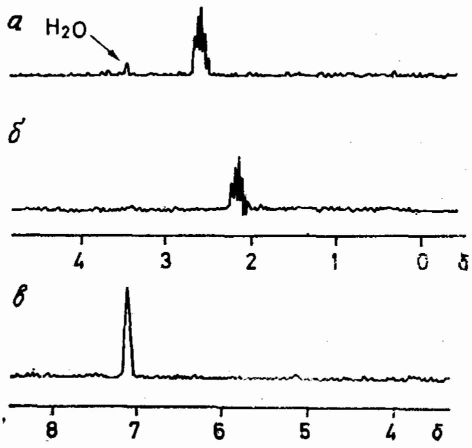


Рис. III.1. ЯМР-спектры частично дейтерированных «примесей» в диметилсульфоксиде-d_6 (*а*), ацетоне-d_6 (*б*) и бензоле-d_6 (*в*).

Диметилсульфоксид гигроскопичен, и поэтому в нем, как правило, обнаруживаются следы воды. Что касается тонкой структуры спектров, см. задачу II.9.

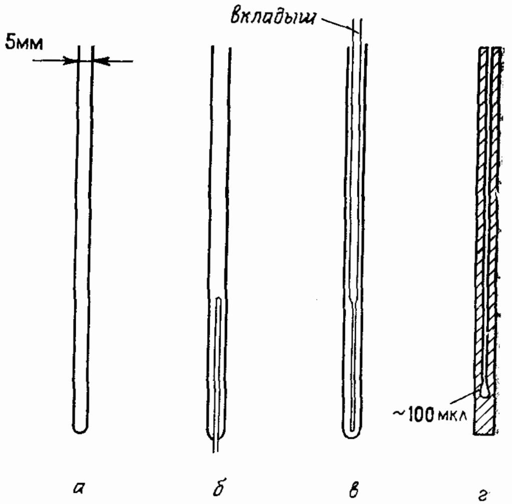


Рис. III.2. ЯМР-ампулы.
а — для измерений с внутренним стандартом; *б* и *в* — с капиллярами для измерений с внешним стандартом; *г* — микроампула.

фоксида и ацетона, обусловлены наличием групп CHD_2; в этих группах взаимодействие протона с двумя дейтронами, имеющими *z*-проекции суммарного спина m_T, равные 2, 1, 0, —1, —2, приводит к мультиплету вида 1 : 2 : 3 : 2 : 1. Не считая небольшого смещения в сильные поля *, сигналы ЯМР ^1H частично дейтерированных растворителей лежат в тех же полях, что и сигналы недейтерированных растворителей.

Чтобы приготовить образец, 20—30 мг или 50 мкл вещества помещают в *ампулу* внешним диаметром 5 мм (рис. III.2,*а*) и растворяют это вещество, добавляя около 0,5 мл растворителя. Раствор должен заполнять ампулу до уровня 3—4 см. Наконец добавляют *стандарт* (т. е. *эталонное вещество*), обычно тетраметилсилан. Тетраметилсилан (ТМС) имеет низкую температуру кипения (26 °С) и высокое давление паров; с ним трудно работать в малых количествах. Поэтому нужно иметь под рукой 5 % (об.)-ные растворы ТМС в наиболее часто используемых растворителях.

Выбор стандарта, так же как и выбор растворителя, определяется исследуемой системой. Например, использование ТМС для производных циклопропана или особенно в случае соединений, содержащих триметилсилильные группы, может привести к перекрыванию резонансных сигналов вещества и стандарта. В этих случаях в качестве стандарта используются циклогексан, метиленхлорид или бензол. В водных растворителях можно применять 1,4-диоксан или третичный бутиловый спирт, но

* В результате изотопного сдвига ^1H, вызванного заменой ^1H — ^2D. — *Прим. перев.*

особенно удобно использовать натриевую соль частично дейтерированной 3-триметилсилилпропионовой кислоты $(CH_3)_3Si$—CD_2CD_2COONa (4), сигнал которой в водных и метанольных растворах находится точно при $\delta = 0{,}00$. Вообще же в качестве стандарта может быть использовано любое соединение, дающее сигнал достаточной интенсивности. В этой связи целесообразно обсудить вопрос, в какой степени измерения, выполненные с различными стандартами, могут быть сопоставлены с истинными химическими сдвигами резонансных сигналов.

2. ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ СТАНДАРТЫ. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

В соответствии с классической электромагнитной теорией плотность магнитного потока B в веществе, на которое наложено магнитное поле, может быть представлена в виде двух частей:

$$B = \mu_0 (H + M) \qquad \text{(III. 1)}$$

где H — напряженность внешнего магнитного поля, M — индуцированная намагниченность в образце, μ_0 — магнитная проницаемость, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ кг·м·с$^{-2}$·А$^{-2}$. Намагниченность M в свою очередь зависит от внешнего поля, т. е.

$$M = \chi_v H \qquad \text{(III. 2)}$$

где χ_v — безразмерная величина, называемая объемной магнитной восприимчивостью, являющаяся характеристикой материала. Для диамагнитных веществ χ_v отрицательна, и в общем случае она не зависит от температуры. В случае ЯМР-измерений напряженность поля внутри образца определяется магнитной восприимчивостью раствора, поэтому применяется *внутренний стандарт*. При этом как растворенное вещество, так и стандарт находятся в одинаковом окружении и не требуется поправок к экспериментальным значениям. С другой стороны, при использовании *внешнего стандарта*, т. е. в том случае, когда стандарт находится в коаксиальном капилляре, расположенном внутри исследуемого образца (рис. III. 2, *б*, *в*), напряженности поля внутри капилляра и внутри образца различаются из-за различий в объемных восприимчивостях и в значения химического сдвига следует вводить соответствующую поправку. Для цилиндрических ампул, ось которых перпендикулярна направлению магнитного поля, скорректированный химический сдвиг определяется выражением

$$\delta = \delta_{\text{эксп}} + \frac{2\pi}{3} \left(\chi_v^{\text{ст}} - \chi_v^{\text{обр}} \right) \cdot 10^6 \qquad \text{(III. 3)}$$

В случае разбавленных образцов объемная восприимчивость раствора может быть принята равной восприимчивости раствори-

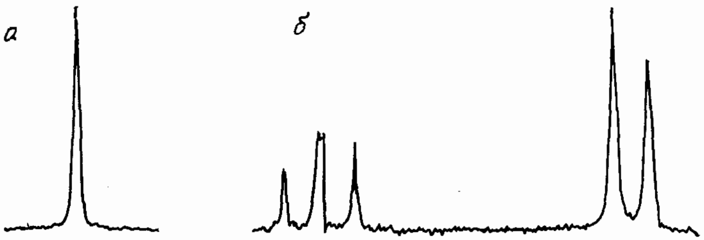


Рис. III.3. Концентрационная зависимость сигнала CH_2OH в бензиловом спирте в растворах ацетона.

а — соотношение ацетон : бензиловый спирт = 7 : 5 (по объему); *б* — чистый бензиловый спирт.

теля. Различия δ-величин, обусловленные восприимчивостью, могут достигать 1 м. д.

Нужно подчеркнуть, что хотя при использовании внутреннего стандарта нет необходимости вводить поправки на восприимчивость, однако при этом нельзя исключить *специфические взаимодействия* между растворителем и эталонным веществом. Как предельный случай рассмотрим, например, хлороформ, используемый в качестве внутреннего стандарта в растворе бензола-d_6. В этом случае резонансный сигнал циклогексана (с концентрацией 20 % об.) оказывается при —4,96 м. д. При использовании CCl_4 в качестве растворителя и при том же внутреннем стандарте химический сдвиг циклогексана равен —5,80 м. д. Различие в 0,84 м. д. между двумя измерениями объясняется тем, что хлороформ образует в бензоле ассоциаты, в которых протон хлороформа специфически экранирован (см. разд. 1.7 гл. IV). Если мы попытаемся определить «δ-величину» циклогексана на основе этих измерений при учете известной δ-величины хлороформа, то мы получим значения 2,31 (7,27—4,96) или 1,47 (7,27—5,80) м. д. Таким образом, только в случае растворов в CCl_4 получаются приемлемые результаты (см. табл. II. 1). Этот пример показывает, что измерения, проводимые в различных растворителях или с использованием различных стандартов, приводят к одним и тем же результатам только в том случае, когда отсутствуют *специфические взаимодействия* между растворителем и стандартом или измеряемым веществом. Следует избегать использования тех комбинаций растворитель — стандарт, для которых известны или ожидаются подобные специфические взаимодействия. Впрочем, эффекты ассоциации могут быть и полезными, поскольку взаимодействия этого типа часто приводят к изменениям в относительных химических сдвигах, что влияет на вид спектра.

Изменения химических сдвигов могут быть вызваны не только растворителями, но и просто концентрационной зависимостью резонансных частот. Например, для определенной концентрации

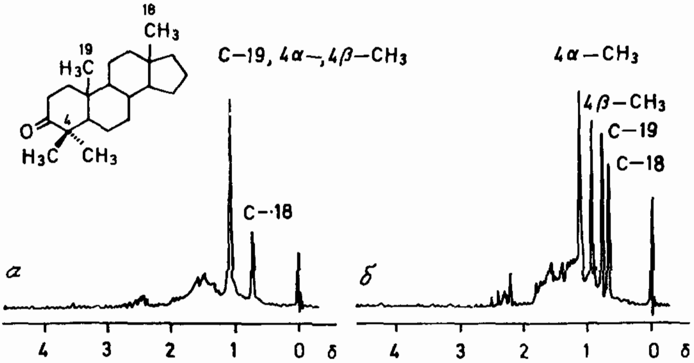
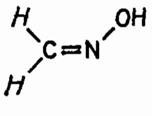


Рис. III. 4. Спектр ЯМР ^{1}H 4,4-диметил-5α-андростанона-3 в дейтерохлороформе (*а*) и в бензоле (*б*) (Бхакка, Уильямс [1]).

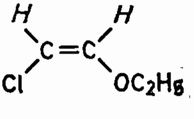
бензилового спирта в ацетоне резонанс группы CH_2OH выглядит как синглет, в то время как чистый бензиловый спирт дает ожидаемую систему AB_2 (рис. III. 3). В первом случае определение константы $J(CH_2OH)$ невозможно. Таким образом, в данном примере концентрационная зависимость химического сдвига приводит к увеличению объема информации, получаемой из спектра.

Специфические *эффекты растворителя* особенно детально изучались и использовались в химии стероидов. Исключительно ценно в этом отношении использование бензола из-за его высокой магнитной анизотропии и склонности образовывать специфические комплексы с растворенным веществом. Если вместо хлороформа использовать бензол, то зачастую можно различить резонансные сигналы индивидуальных метильных групп в стероидах. В качестве примера на рис. III. 4 приведен спектр 4,4-диметил-5α-андростанона-3. Ацетон по своему дипольному моменту также весьма пригоден для создания специфических сольватационных эффектов.

Зависимость констант спин-спинового взаимодействия от растворителя в общем менее заметна, чем зависимость резонансных частот, однако в полярных растворителях наблюдаются изменения и этих параметров. Так, для двух примеров — формальдоксима (**5**) и 1-хлор-2-этоксиэтилена (**6**) — изменения в геминальных и вицинальных константах через две и три связи по данным измерений лежат в диапазонах 7,6 — 9,9 и 4,2 — 6,3 Гц соответственно.



5



6

Следует также отметить свойство диметилсульфоксида уменьшать скорость обмена протонов OH-групп, а также групп NH и NH_2. Поэтому диметилсульфоксид используется в тех случаях, когда требуется изучить спин-спиновые взаимодействия типа *H*—C—O—*H*, *H*—C—C—O—*H* или *H*—C—N—*H*. Эти константы, зависящие от стереохимии химических связей, нельзя измерить при наличии быстрого протонного обмена (см. гл. VIII).

3. НАСТРОЙКА СПЕКТРОМЕТРА

Современные спектрометры стали настолько просты в управлении, что измерение спектра требует лишь нескольких настроек, которые обычно подробно описываются в инструкциях к приборам. Поэтому здесь даны только некоторые общие замечания.

Во всех экспериментах ампулы быстро вращаются вокруг своей продольной оси с помощью небольшой воздушной турбинки (см. рис. III. 2 и I. 5). Это приводит к улучшению однородности поля, так как в результате макроскопического движения образца индивидуальные ядра испытывают воздействие усредненного по времени внешнего поля B_0, напряженность которого несколько различается по объему образца. Как видно

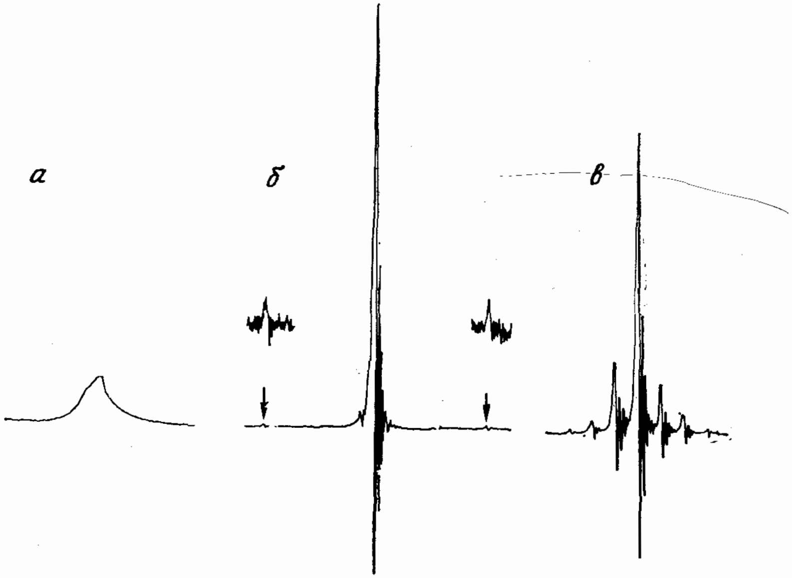


Рис. III. 5. Влияние вращения ампулы на форму резонансного сигнала.
а — без вращения; *б* — с вращением; боковые полосы от вращения даны с усилением; *в* — с низкой скоростью вращения (~10 об./с).

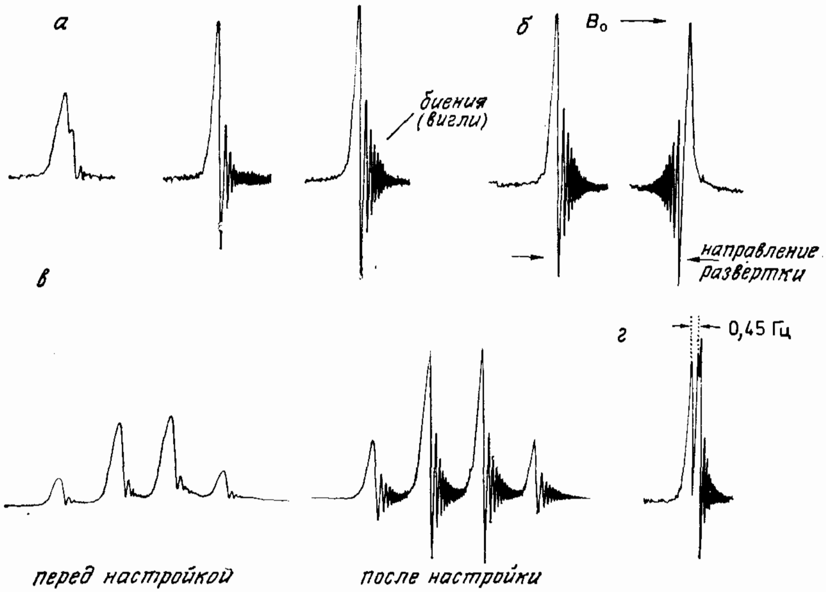


Рис. III. 6.

а — сигнал протонного резонанса тетраметилсилана при разных настройках *y*-градиента; *б* — симметричные сигналы при прохождениях в разных направлениях; *в* — влияние коррекции *y*-градиента на вид квартета в ацетальдегиде; *г* — определение разрешения с помощью второй пары линий в спектре *о*-дихлорбензола.

Расщепление должно составлять 0,45 Гц (60 МГц). Более мелкие «расщепления» являются артефактом, вызванным положением биений первого и второго сигналов. Если изменить направление развертки, то эффект проявится на другой линии.

из рис. III. 5, где приведен резонансный сигнал тетраметилсилана, этот экспериментальный прием незаменим при получении острых резонансных пиков. В результате вращения образца по обе стороны от основного сигнала (и на равном расстоянии от него) появляются *боковые полосы от вращения*. Различие в частотах центрального сигнала и боковых сигналов равно частоте вращения ампулы. С увеличением скорости вращения боковые полосы отодвигаются от основного сигнала и, кроме того, уменьшаются по интенсивности. При правильной настройке спектрометра и достаточно быстром вращении образца интенсивность боковых полос становится столь малой, что какихлибо возмущений в спектре, вызванных этим эффектом, не наблюдается.

Перед каждым измерением желательно проверить *однородность* магнитного поля и, если необходимо, улучшить ее с помощью коррекции градиентов поля по *x*-, *y*- и *z*-направлениям, используя так называемые *шиммирующие катушки*. Если прибор регулярно настраивается по однородности, то обычно достаточно записать сигнал ТМС и подправить *y*-градиент так,

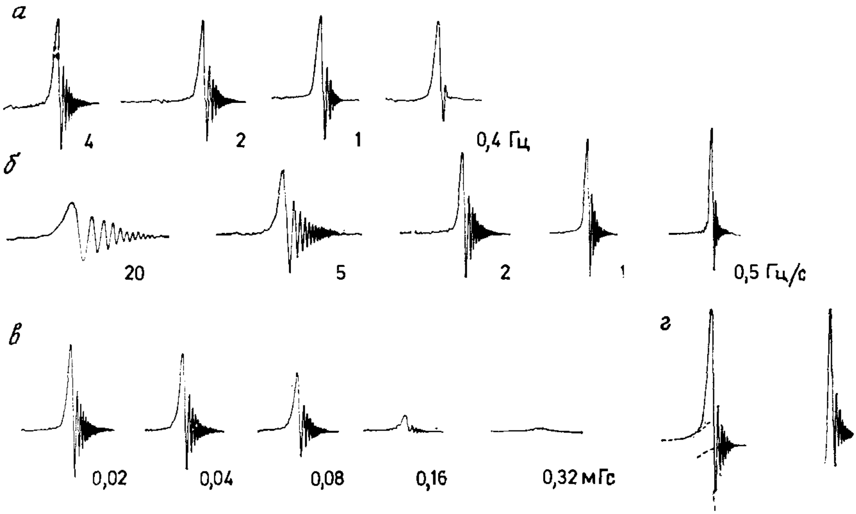


Рис. III. 7. Влияние нескольких приборных юстировок на форму резонансного сигнала.

а — различная постоянная времени записи спектра; *б* — различные скорости прохождения; *в* — различные мощности ВЧ-генератора; при мощности 0,32 мГс резонанс почти полностью насытился, т. е. $N_\alpha = N_\beta$ (см. разд. 3 гл. I); *г* — неправильная установка фазы детектора.

чтобы амплитуда биений, появляющихся вслед за резонансным сигналом (иначе говоря, амплитуда *виглей* *), была максимальна. Форма сигнала должна быть симметричной при прохождении спектра в обоих направлениях (рис. III. 6, *а*, *б*).

Если спектрометр не удается настроить этим путем, то нужно попытаться получить лучшую юстировку поля с помощью стандартного образца ацетальдегида. В качестве критерия здесь используется вид квартета альдегидного протона. Последовательная подстройка отдельных градиентов поля, особенно по *y*-направлению, приводит к спектру, показанному на рис. III. 6, *в*.

В тех измерениях, когда требуется высокая точность, для дальнейшего улучшения работы спектрометра можно использовать вторую пару линий в спектре *о*-дихлорбензола. Для хорошо настроенного спектрометра минимум между сигналами в данном случае опускается до базисной линии (рис. III. 6, *г*). Таким образом, чем выше *разрешение* спектрометра, тем меньше разность частот двух резонансных сигналов, которые могут быть записаны раздельно, т. е. *разрешены*.

---

* От англ. *wiggles* — волнообразные движения кнута после удара. — *Прим. перев.*

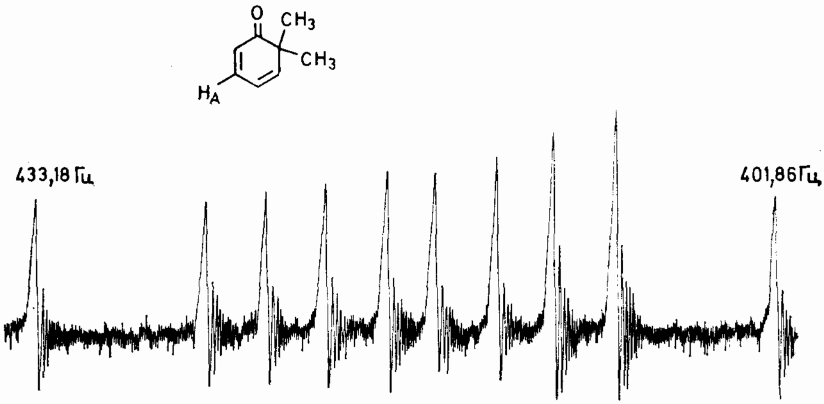


Рис. III. 8. Резонансные линии протона H_A в 6,6-диметил-2,4-циклогексадиеноне с модуляционными боковыми полосами от сигнала ТМС (калибровка по методу боковых полос). Частота модуляции измерялась с помощью электронного частотомера (Хинрикс [2]).

Фактическое измерение спектра начинается с установления эталонного сигнала на нуль шкалы, выбора правильной *амплитуды сигнала* и наиболее удобной *постоянной времени* записи. Необходимо также настроить *фазовое соотношение* между ВЧ-генератором и приемником, или так называемую фазу детектора, с тем чтобы записать чистый сигнал поглощения. Кроме того, выходная мощность ВЧ-генератора должна лежать ниже порога насыщения. Эти соображения иллюстрируются на рис. III. 7, где приведены некоторые примеры. Физические основы этих требований более подробно обсуждаются в гл. VII.

После записи спектр *интегрируется.* Для очень точного интегрирования необходимо провести усреднение по нескольким измерениям. Интегрирование не даст реалистичных результатов, если фаза детектора настроена неверно или интегрируемые сигналы резко различаются по интенсивности. Так, число метиленовых групп в альдегиде с общей формулой $CH_3—(CH_2)_n—$ $—CHO$ нельзя определить с достаточной точностью, если $n > 20$. Наконец, со стандартным оборудованием невозможно раздельно проинтегрировать перекрывающиеся сигналы. В этих случаях можно применить анализатор кривых, если только форма линии обоих сигналов известна (см. гл. VII).

Поскольку в современных спектрометрах используются калиброванные бланки, запись спектра существенно упростилась. Однако *калибровка* прибора подвержена влиянию внешних помех, поэтому ее следует время от времени проверять и, если необходимо, подстраивать. Контроль легко провести с помощью стандартного образца — хлороформа и тетраметилсилана в тетрахлориде углерода. Различие резонансных частот этих

сигналов составляет 436 и 727 Гц при рабочей частоте спектрометра 60 и 100 МГц соответственно.

Если требуются очень точные данные, то применяют ранее описанную *технику боковых полос*; при этом сигнал изучаемой группы обрамляется двумя модуляционными боковыми полосами от эталонного сигнала. Частота модуляции, т. е. расстояние (в Гц) между основным сигналом и боковой полосой, может быть непосредственно измерена с помощью электронного частотомера (рис. III. 8). Усреднение данных нескольких спектров, измеренных при записи в обоих направлениях внешнего поля, дает резонансные частоты с экспериментальной погрешностью, меньшей 0,1 Гц.

В общем точность, с которой следует измерять спектр, определяется существом изучаемой проблемы. Важная информация следует уже из простого измерения спектра без сколько-нибудь детального анализа. Например, дистилляция или хроматографирование могут быть дополнены простым наблюдением изменения интенсивностей резонансного сигнала известного компонента очищаемой смеси. Следует ожидать и детального предсказания молекулярной структуры, однако это требует внимательного анализа спектра. Уровень извлекаемой информации или надежности записи спектра в конечном счете определяется мастерством экспериментатора. Очевидно, например, что измерение дальних констант спин-спинового взаимодействия с величинами, меньшими 1 Гц, возможно только при оптимальном подборе условий эксперимента.

4. ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Количество вещества, необходимое для измерения спектра ЯМР, составляет 20—30 мг, и это показывает, что спектроскопия ЯМР в целом на порядок ниже по чувствительности, чем ИК-спектроскопия. Поэтому в высшей степени желательны методики, позволяющие уменьшить этот недостаток.

Если обратиться к больцмановскому распределению ядерных спинов (см. разд. 3 гл. I), то очевидно, что с ростом напряженности магнитного поля будет происходить рост населенности состояния с низкой энергией. Более детальный анализ показывает, что интенсивность сигнала должна быть пропорциональна B_0^2. Например, *отношение сигнал/шум*, измеренное по квартету метиленовых протонов этилбензола (рис. III. 9), улучшится от 25 : 1 до 50 : 1, если вместо спектрометра на 60 МГц будет использован спектрометр на 100 МГц, т. е. при увеличении поля от 1,4 до 2,3 Т.

Дальнейший рост чувствительности можно достигнуть за счет роста времени наблюдения t, поскольку теоретически элек-

тронные шумы растут пропорционально $\sqrt{t}$, а интенсивность когерентного сигнала пропорциональна t. Существуют однако ограничения для этого метода, вызванные временными изменениями других параметров, таких, как однородность магнитного поля; вдобавок необходимо очень тщательное соблюдение пределов насыщения.

Практическое решение этой проблемы становится возможным при использовании миникомпьютеров. При этом спектральная область *оцифровывается*, т. е. разбивается на конечное число каналов, так что во время регистрации спектра с нормальной скоростью соответствующее число экспериментальных точек считывается и записывается в память. При повторении эксперимента можно просуммировать 50 и более индивидуальных спектров. Поскольку сигналы, обусловленные случайным шумом, изменяются по интенсивности и, что более важно, по знаку, а истинный сигнал ЯМР всегда дает положительный отклик, то отношение сигнал/шум улучшается. В соответствии с отмеченной корреляцией между временем наблюдения t и интенсивностью улучшение оказывается пропорциональным $\sqrt{n}$, где n — число прохождений спектра (рис. III. 10). В настоящее время доступны устройства с 1024 (и более) каналами, что в целом позволяет достичь достаточно высокого разрешения оцифрованного спектра. Подобный прибор известен под назва-

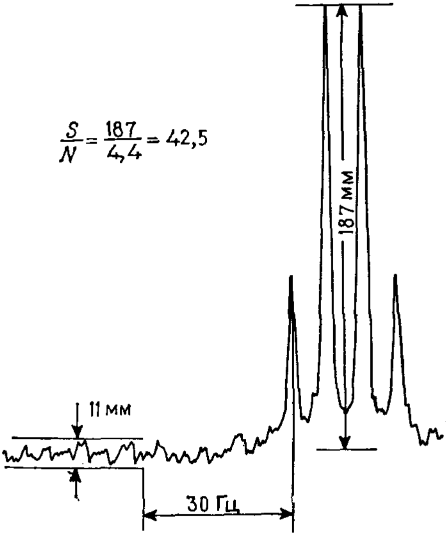


Рис. III. 9. Тест на чувствительность по метиленовому квартету 1%-ного раствора этилбензола.

Отношение сигнал/шум определяется как частное от деления амплитуды сигнала S на средний уровень шума N, рассчитываемый по соотношению N-(высота шума)/2,5.

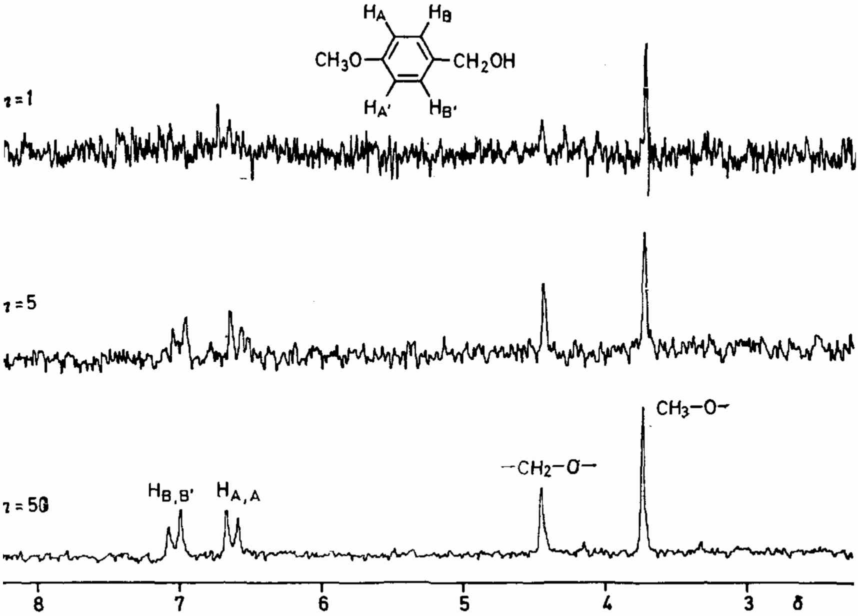


Рис. III. 10. Накопление спектров с помощью накопителя CAT для 0,2 %-ного раствора 4-метоксибензилового спирта в CCl_4.

Резонанс гидроксильного протона не удалось обнаружить (разд. 1.3 гл. II); *n* — число прохождений; время каждого прохождения — 250 с.

нием «накопитель спектров» *. Безусловно, накопление требует существенно больше времени, чем запись обычного спектра, и поэтому в данном случае очень важна стабильность настройки спектрометра. Таким образом, оптимальные результаты получаются в том случае, если однородность магнитного поля контролируется автоматически (с помощью так называемых автошиммирующих катушек). Поэтому желательно соединение спектрометра с небольшим цифровым компьютером, который при этом может использоваться как для накопления сигналов, так и для контроля условий эксперимента. Это последнее условие особенно важно в связи с недавно внедренной техникой спектроскопии ЯМР-фурье-преобразования, о чем пойдет речь в гл. VII и IX.

5. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

По ряду причин необходимо регистрировать спектры ЯМР при различных температурах. Основные приложения этих

* CAT — в англ. литературе; по первым буквам слов — *computer of averaged transients* — ЭВМ-анализатор усредненных прохождений. — *Прим. перев.*

экспериментов состоят в изучении зависимости формы линий от температуры, в результате чего может быть получена информация о константах скоростей реакции, как правило, относящихся к процессам внутримолекулярной динамики. Эта область подробно обсуждается в гл. VIII. Кроме того, с помощью низкотемпературных измерений можно детектировать нестабильные интермедиаты, а с повышением температуры можно улучшить растворимость плохо растворяющихся веществ.

Современные спектрометры, как правило, оборудованы датчиками с возможностью варьирования температуры в диапазоне от —170 до +200 °С. Для проведения этих измерений азот, охлажденный в проточной камере, охлаждаемой жидким азотом, или нагретый с помощью электрической печи, подается в датчик. Температура потока газа проверяется с помощью термопары и регулируется автоматически. Другая система охлаждения для низкотемпературных измерений основана на использовании газового потока испаряющегося жидкого азота, охлаждающего образец. В этом случае температура изменяется с помощью варьирования потока газа. Сравнительно недавно предложена методика, в которой использованы возможности эффекта Джоуля — Томпсона. Охлаждение в данном случае осуществляется с помощью внезапного расширения газа, находящегося под давлением. Теплообменник, где газ предварительно (до расширения) охлаждается с помощью газа, уходящего из камеры, допускает возможность понижения температуры вплоть до —100 °С.

В идеальном случае *измерение температуры* следовало бы проводить в самой ампуле, но из-за технических трудностей это не всегда возможно. На практике температура определяется с помощью термопары, находящейся в потоке азота у нижнего конца ампулы, или с помощью регистрации спектров стандартного образца метанола или этиленгликоля до и после измерения спектра интересующего нас образца. Для этих соединений различия в химических сдвигах $\Delta\nu$ (в Гц) резонансов протонов CH_3- и CH_2-групп, с одной стороны, и гидроксильного протона, с другой стороны, являются температурно-зависимыми. Точные измерения привели к соотношениям (III. 4) — (III. 7), справедливым при рабочей частоте 60 МГц.

Низкие температуры, метанол:

175 — 225 K; $$T = 537{,}4 - 2{,}380\,\Delta\nu \qquad \text{(III. 4)}$$

220 — 270 K; $$T = 498{,}4 - 2{,}038\,\Delta\nu \qquad \text{(III. 5)}$$

265 — 313 K; $$T = 468{,}1 - 1{,}810\,\Delta\nu \qquad \text{(III. 6)}$$

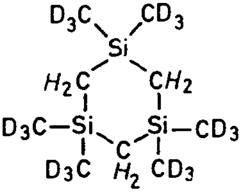
Высокие температуры, этиленгликоль:

310 — 410 K; $$T = 466{,}0 - 1{,}694\,\Delta\nu \qquad \text{(III. 7)}$$

Эти уравнения дают ошибку, не превышающую $\pm 0,5$ °C для чистых газированных образцов обоих веществ, в которых расщепления, обусловленные спин-спиновым взаимодействием, исключались путем добавления следов (0,03 % *об.*) концентрированной соляной кислоты.

Если сигналы метанола или этиленгликоля не перекрываются с сигналами исследуемого образца, то наиболее точные температурные измерения в области от —100 до +140 °C проводятся с помощью ампулы, показанной на рис. III. 2, *в*; в данном случае капилляр содержит метанол или этиленгликоль. При этом температура измеряется одновременно с регистрацией спектра.

Выбор растворителя при проведении температурных измерений представляет собой специальную проблему. Для высоких температур используются диметилсульфоксид, гексахлорбутадиен, декалин, нитробензол. Безусловно, в этих экспериментах низкокипящий тетраметилсилан должен быть заменен каким-либо другим стандартом. Для этой цели, вероятно, пригоден циклосилан-d_{18} (7) с температурой кипения 208 °C, характеризующийся синглетом при δ 0,327. При низких температурах



7

можно использовать ацетон-d_6 и сероуглерод (возможно, в смеси с хлороформом), что позволяет получать температуры до —100 °C. Ниже —100 °C обычно применяют фторуглеводороды, например трифторбромметан или дифтордихлорметан. Кроме того, можно использовать диметиловый эфир и COS (точки плавления —138,5 и —138 °C соответственно). Часто удовлетворительных результатов можно достичь только с помощью смеси нескольких компонентов.

Литература *

1. *Бхакка Н., Уильямс Д.* Применение ЯМР в органической химии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966.
2. *Hinrichs H. H.*, Dissertation, Cologne, 1967.

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

Рекомендуемая литература

Обзорные статьи

а) *Laszlo P.*, Solvent Effects and Nuclear Magnetic Resonance. См. Б74, т. 3.
б) *Ronayne J.*, *Williams D. H.*, Solvent Effects in Proton Magnetic Resonance Spectroscopy. См. Б73, т. 2.
в) *Deutsch J. L.*, *Poling S. M.*, The Determination of Paramagnetic Susceptibility by NMR. J. Chem. Educ., **46**, 167 (1969).
г) *Löliger J.*, *Scheffold R.*, Paramagnetic Moment Measurement by NMR. J. Chem. Educ., **49**, 646 (1972).

Глава IV

СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА И КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ

В гл. II было ясно показано, что зависимость резонансных частот протонов и констант спин-спинового взаимодействия от химического строения приводит к получению важной информации, имеющей как теоретический, так и практический интерес. Быстрое развитие метода ядерного магнитного резонанса, несомненно, было обусловлено в значительной мере тем, что уже на ранней стадии выявились его замечательные возможности как *инструмента для решения одной из центральных проблем химического исследования* — определения структуры вещества. Каждое новое измерение давало информацию, которая оказывалась характеристичной для определенного класса соединений или некоторой структурной единицы. Этим способом было найдено большое число эмпирических корреляций между параметрами ЯМР и строением. Накопление экспериментальных данных возбудило интерес к более глубокому пониманию теоретических основ этих корреляций, и теперь большинству этих эффектов находится удовлетворительное объяснение. *Модели, развитые для* интерпретации этих эффектов, описаны в данной главе.

1. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОТОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

Общее представление о характеристических областях поглощения наиболее важных типов протонов в органических соединениях дает рис. II.6. Теперь в рамках подхода, сформулированного в начале разд. 1 гл. II, нам следует обсудить вклады в химический сдвиг от отдельных структурных фрагментов. Уже ранее отмечалось, что локальный парамагнитный вклад в константу экранирования для протонов пренебрежимо мал, поскольку разность энергий $1s$- и $2s$-орбиталей атома водорода велика. Поэтому мы можем ограничиться вначале рассмотрением двух следующих эффектов: 1) *локального диамагнитного* вклада $\sigma_{\text{диа}}^{\text{лок}}$ электронного облака вокруг рассматриваемого протона; 2) *эффекта соседних атомов* и групп в молекуле σ'. В рамках этого приближения заместители и соседние атомы влияют на химический сдвиг двояким образом. Во-первых, они оказывают влияние на $\sigma_{\text{диа}}^{\text{лок}}$, так как изменяют электронную плотность на протоне по индуктивному и мезомерному механизмам. Во-вторых, циркуляции электронов, индуцируемые внешним полем B_0 в этих соседних атомах и группах, порождают магнитные

моменты, т. е. вторичные поля, которые изменяют локальное поле $B_{лок}$ на протоне. Кроме этого нужно учесть электрическое поле и вандерваальсовы эффекты, а также влияние окружающей среды. Следовательно, любое изменение в экранировании протона можно выразить суммой нескольких членов:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{диа}^{лок} + \Delta\sigma_{магн} + \Delta\sigma_{эл.\,п} + \Delta\sigma_{ВВ} + \Delta\sigma_{ср} \qquad (IV.1)$$

Четыре последних вклада относятся соответственно к магнитным эффектам, электрическому полю, вандерваальсовым эффектам и эффектам среды.

1.1. Влияние электронной плотности на протоне

Как мы уже отмечали, диамагнитный вклад в экранирование ядра можно рассчитать по формуле Лэмба (уравнение II.2). Однако она строго применима только в случае сферической симметрии, т. е. для нейтрального атома водорода, для которого $\sigma_{диа} = 17{,}8$ м. д. Если имеющиеся в молекуле индуктивные эффекты понижают электронную плотность на 1*s*-орбитали атома водорода, то должно наблюдаться дезэкранирование. В соответствии с этим, например, константа экранирования галогеноводородов ожидаемым образом падает в ряду HF < < HCl < HBr < HI. Однако на нее влияют и магнитные свойства атомов галогенов.

1.2. Влияние электронной плотности на соседних атомах углерода

В органических соединениях протоны обычно не связаны непосредственно с электроотрицательными элементами. Тем не менее влияние таких элементов далеко передается по углеродному скелету соединения, и изменение зарядовой плотности на соседнем атоме углерода становится определяющим фактором для резонансной частоты протона. Для иллюстрации ожидаемого соотношения между протонным химическим сдвигом и электроотрицательностью заместителя на рис. IV.1 приведены результаты, полученные для метилгалогенидов. Значения δ, по этим данным, соответствуют понижению *электроотрицательности* галогенов:

	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_3H
δ (CH_3)	4,13	2,84	2,45	1,98	0,13
E (по Полингу)	4,0	3,0	2,8	2,5	2,1

Такая же корреляция между резонансной частотой метильных протонов и полярностью связи C—X существует и для других метильных производных типа CH_3X. Это явление в обобщенном виде представлено на рис. IV.2. Легко видеть, что в ряду X = Hg, Sn, Cd, Zn, Al, Mg и Li экранирование протонов увеличивается с ростом ионного характера соответствующей ме-

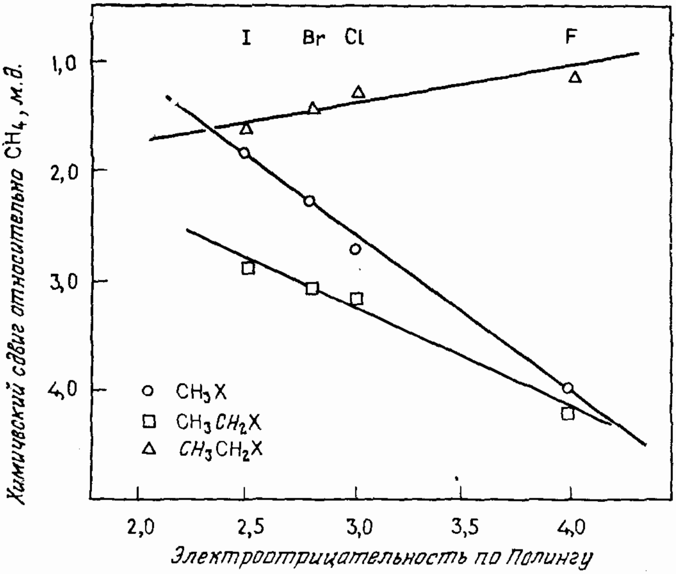


Рис. IV. 1. Корреляция между химическими сдвигами протонов алкилгалогенидов и электроотрицательностями галогенов.

талл-углеродной связи, которая, по Полингу, в этом ряду составляет 9, 12, 15, 18, 22, 35 и 43%.

Величина индуктивного эффекта и его затухание по цепи С—С-связей отчетливо проявляются в спектре нитропропана (рис. IV. 3). Если использовать как начало отсчета резонансные частоты соответствующих протонов пропана [$\delta(CH_3)$ 0,91; $\delta(CH_2)$ 1,33], то значения $\Delta\delta$ для протонов *a*, *b* и *c* составляют 3,45, 0,72 и 0,12 м. д.

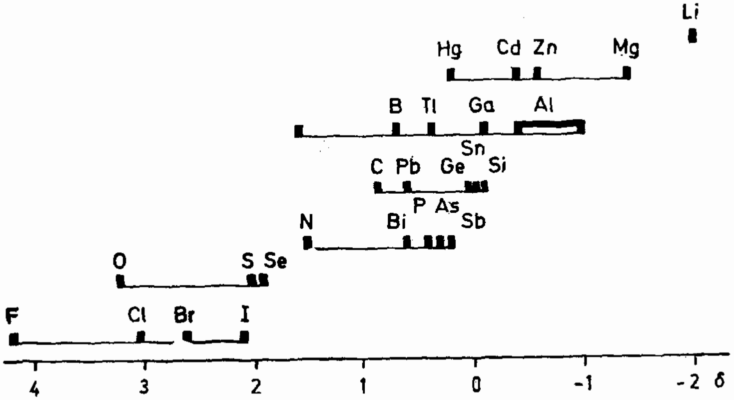


Рис. IV. 2. Химические сдвиги протонов метильных производных ряда элементов (Хэм, Моль [1]).

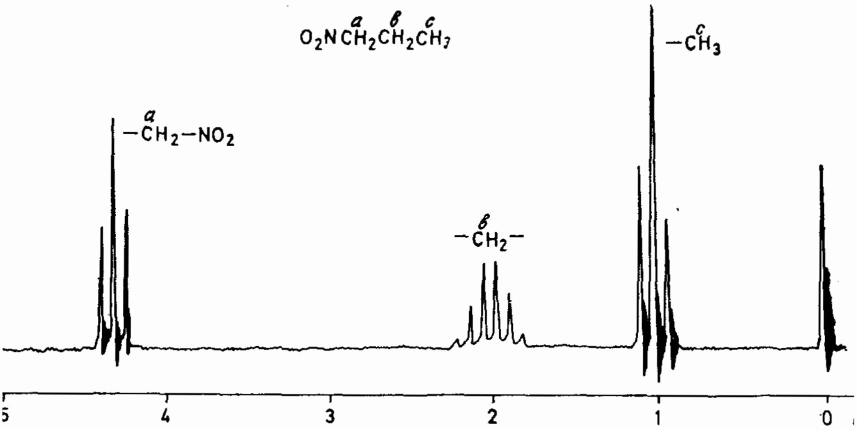
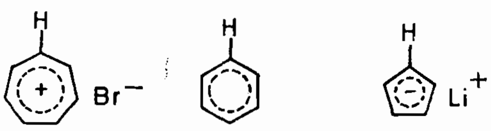


Рис. IV. 3. Спектр протонного магнитного резонанса 1-нитропропана.

Линейные соотношения, подобные представленным на рис. IV. 1, дают основание полагать, что данные ЯМР можно использовать как меру электроотрицательности. Действительно, были предложены соответствующие уравнения, но использовать их нужно с определенной осторожностью, поскольку обычно важный вклад в изменения резонансных частот протонов дают дополнительные эффекты. Возможность других вкладов в экранирование протонов ясно проявляется в данных, полученных для этилгалогенидов (рис. IV. 1). Для них ожидаемое изменение резонансных частот наблюдается для метиленовых протонов, а для метильных протонов тенденция противоположна. В этом случае большое значение имеет магнитная анизотропия связей С—Н и С—X, что обусловлено геометрическими факторами, которые мы обсудим позже. Поэтому доминирующим оказывается магнитный вклад в константу экранирования $\Delta\sigma_{магн}$.

В ненасыщенных соединениях, где атом углерода рассматриваемой связи С—Н несет частичный положительный или отрицательный заряд, наблюдаются сдвиги в сторону слабого или сильного поля соответственно. Если положение резонансных сигналов тропилий-катиона и циклопентадиенильного аниона сравнить с положением сигнала бензола, то получим величины $\Delta\sigma$ —1,90 и +1,90, отражающие недостаток 1/7 или избыток 1/5 заряда электрона соответственно на 1 атом углерода.



δ(¹H) 9,17 7,27 5,37

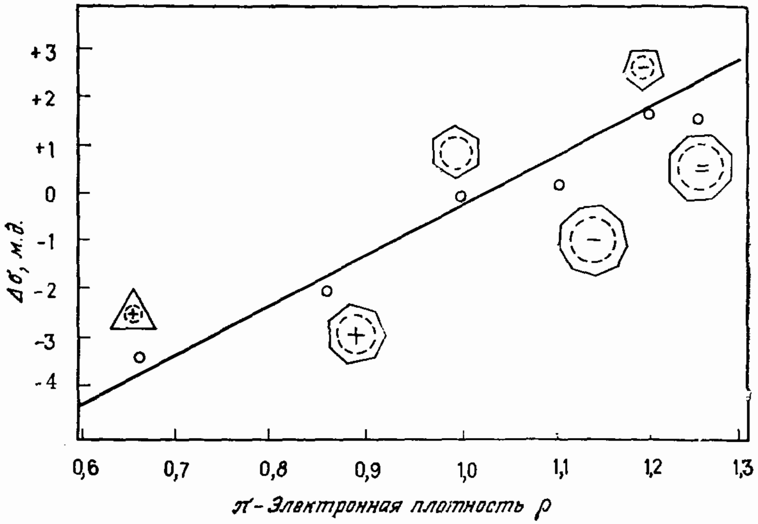


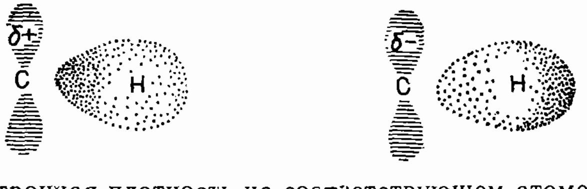
Рис. IV. 4. Соотношение между резонансной частотой протона и π-электронной плотностью на атоме углерода в ароматических ионах.

Регрессионный анализ совокупности точек дает уравнение Δσ = 9,54Δρ с коэффициентом корреляции 0,993 и стандартным отклонением 0,65 м. д.

Это наблюдение привело к открытию линейной корреляции между π-электронной плотностью и химическим сдвигом протонов в этих соединениях (рис. IV. 4), которая распространяется также и на другие ароматические ионы. На основании этих данных выведено эмпирическое соотношение

$$\Delta\sigma = 10{,}0\,\Delta\rho \qquad \text{(IV. 2)}$$

где Δσ — изменение константы экранирования, а Δρ — изменение π-электронной плотности по сравнению с бензолом. С физической точки зрения этот эффект можно объяснить тем, что электрическое поле парциального заряда на $2p_z$-орбитали атома углерода влияет на электронное облако связи C—H. Это проявляется в сдвиге электронов либо к углероду, либо к водородному атому, и соответственно экранирование протона уменьшается или увеличивается. Позднее мы вернемся к этой модели.



π-Электронная плотность на соответствующем атоме углерода оказывает существенное влияние также и на резонансные ча-

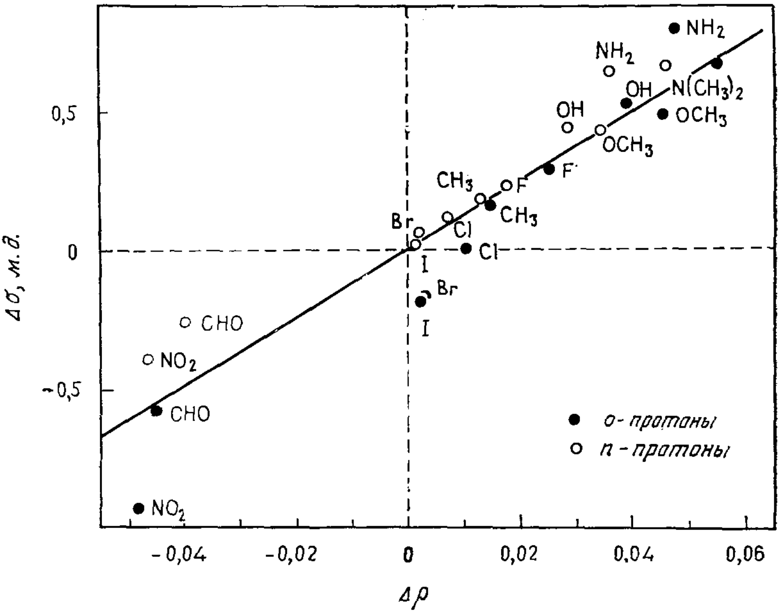
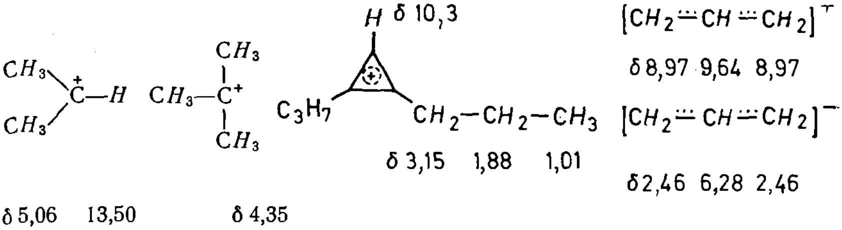


Рис. IV. 5. Корреляция между изменением константы экранирования *орто*- и *пара*-протонов монозамещенных бензолов и соответствующими изменениями электронной плотности $\Delta\rho = \rho(C_6H_5X) - 1{,}00$ относительно бензола (Бремзер [2]).

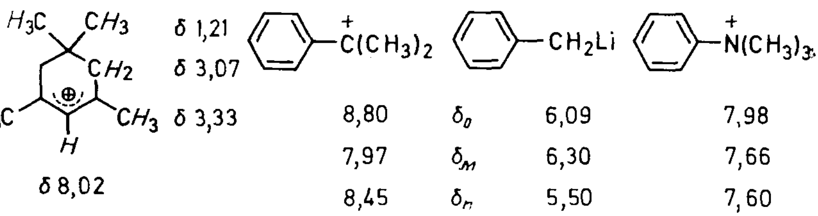
стоты протонов в *замещенных бензолах*, особенно находящихся в *орто*- и *пара*-положениях к заместителю. Здесь также существует линейная корреляция между изменениями зарядовой плотности $\Delta\rho$, рассчитанной методом МО Хюккеля, с изменениями константы экранирования $\Delta\sigma$ (рис. IV. 5). В этом случае коэффициент пропорциональности равен 12,7.

Аналогичные наблюдения проведены для насыщенных соединений, и в табл. IV. 1 дана представительная подборка данных для карбанионов и карбокатионов. Можно видеть, что протоны в карбокатионах сильно дезэкранированы, но влияние положительного заряда в насыщенных системах быстро затухает с увеличением расстояния от заряженного центра. Этот эффект хорошо иллюстрируют данные для изопропильного катиона и дипропилциклопропенилий-иона. Из результатов, полученных для аллильного катиона, можно сделать вывод, что в противоположность предсказаниям простой теории резонанса или метода МО Хюккеля центральный атом углерода должен нести значительный заряд. В аллильном анионе (в той мере, в какой можно считать его существующим в аллилмагнийбромиде) отрицательный заряд, по всей видимости, сосредоточен главным образом на концевых атомах углерода. Это, несомненно, след-

Таблица IV. 1. Положение сигналов в спектрах протонного резонанса карбокатионов и карбанионов

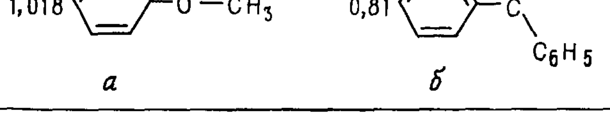


CH_3Li	CH_3—	CH_2Li	$(CH_3)_2Mg$	$(CH_3$—	$CH_2)_2Mg$	$(CH_3$—	CH_2—	$CH_2)_2Mg$
δ −1,3	1,33	−0,99	−1,3	1,26	−0,64	0,90	1,50	−0,57



ствие электронного отталкивания. В насыщенных карбанионах сильное экранирование наблюдается только для α-протонов, сигналы которых находятся в более сильном поле, чем сигнал тетраметилсилана. Напротив, δ-значения для ароматических протонов бензиллития и фенилдиметилкарбониевого иона опять указывают на сильную делокализацию заряда. При этом наибольшее влияние испытывают *орто-* и *пара*-протоны. Примечательно в этом плане сравнение δ-значений для последнего карбониевого иона и триметиланилиний-иона, где проявляется только —*I*-эффект. В первом разонанс *мета*-протонов смещается меньше всего, а в триметиланилиний-ионе влияние заместителя уменьшается в порядке *орто* > *мета* > *пара*.

Задача IV. 1. Рассчитайте химические сдвиги протонов в анизоле (*а*) и трифенилметильном катионе (*б*) по приведенным значениям π-электронной плотности, используя уравнение (IV. 2) и химический сдвиг бензола δ 7,27 как точку отсчета. Используйте также для *а* коэффициент пропорциональности 12,7 и сравните результат с экспериментальными данными в табл. IV. 6.



а *б*

В заключение этого раздела отметим, что химические сдвиги протонов ионизирующихся соединений, таких, как карбоновые кислоты или аминокислоты, обнаруживают сильную зависимость от значений pH раствора, что можно использовать для определения величин pK_a. Протонный обмен протекает с высокой скоростью, поэтому наблюдаемый спектр является средневзвешенным спектром различных состояний, присутствующих в растворе, и за ходом титрования можно следить методом ЯМР.

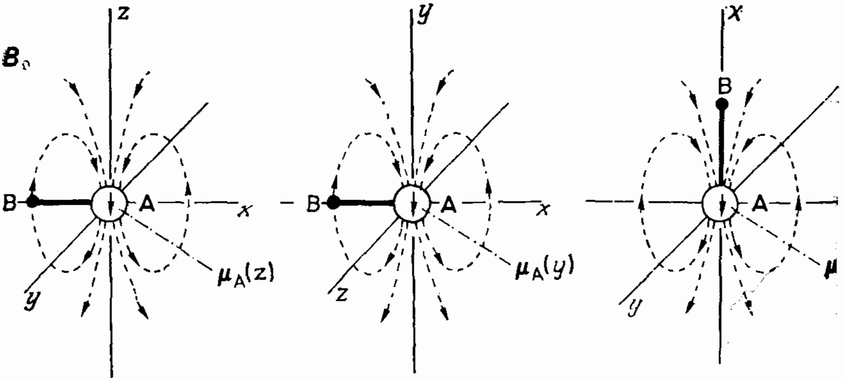
1.3. Влияние индуцированных магнитных моментов соседних атомов и групп

Диамагнитное экранирование протона электронной плотностью на его 1*s*-орбитали относительно невелико по сравнению с экранированием ядер тяжелых атомов, имеющих заполненные внутренние оболочки. Поэтому дополнительные факторы, которые изменяют локальное магнитное поле, определяющее резонансную частоту, значительно больше влияют на химические сдвиги протонов, чем на химические сдвиги тяжелых ядер.

Рассмотрим сначала *двухатомную* молекулу AB. Внешнее поле B_0 индуцирует на атоме A магнитный момент μ_A, который будем считать точечным диполем, локализованным в центре A. Момент μ_A пропорционален магнитной восприимчивости χ_A атома A, и в декартовой системе координат его можно разложить на компоненты $\mu_A(x)$, $\mu_A(y)$ и $\mu_A(z)$. Вклад μ_A в экранирование ядра B дается выражением

$$\Delta\sigma = (1/12\pi) \sum_{i=x,\, y,\, z} \chi_A^i (1 - 3\cos^2\theta_i)/R^3 \qquad (IV.3)$$

где θ — угол между направлением $\mu_A(x, y, z)$ и осью связи AB, а R — расстояние между центром A и ядром B. При геометрической ориентации *a* вторичное поле на ядре B параллельно



а *б* *в*

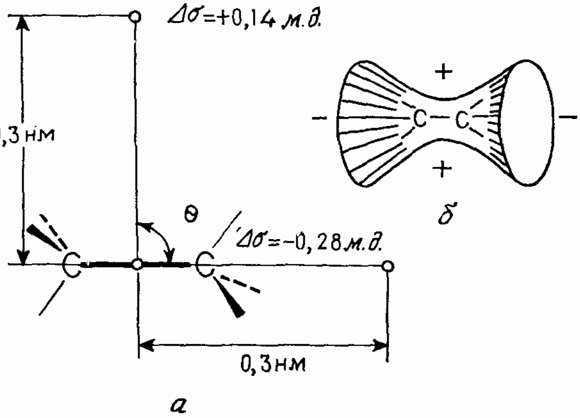


Рис. IV. 6. Схематическое представление эффектов магнитной анизотропии простой связи C—C.

полю B_0. Индуцированное поле, таким образом, увеличивает внешнее приложенное поле, и резонанс ядра B будет наблюдаться при более низком поле, т. е. ядро B дезэкранируется. Аналогичная ситуация (*б*) создается, если направление B_0 совпадает с осью y молекулярной системы координат. Однако при ориентации *в* индуцированное поле на ядре B противоположно B_0, что приводит к экранированию. В растворе молекулы образца претерпевают быстрое вращение, и происходит усреднение. Поскольку в уравнение (IV. 3) входит множитель $(1 - 3\cos^2\theta)$, то до тех пор, пока компоненты $\chi_A(x)$, $\chi_A(y)$ и $\chi_A(z)$ магнитной восприимчивости χ_A одинаковы, результирующее изменение $\Delta\sigma$ будет равно нулю. В этом случае группа A называется *магнитно-изотропной.* Если же компоненты χ_A имеют разные величины, то A обладает *магнитной анизотропией* $\Delta\chi$, которая в зависимости от ориентации может приводить к парамагнитному или диамагнитному сдвигу резонансной частоты ядра B. Анизотропия группы с аксиальной симметрией определяется как разность между восприимчивостями параллельно и перпендикулярно оси симметрии и дается выражением

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \tag{IV.4}$$

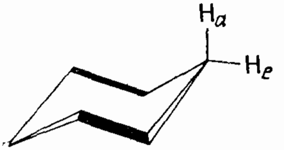
Тогда магнитный вклад в химический сдвиг отдельного протона можно определить по уравнению Мак-Коннела:

$$\Delta\sigma = \Delta\chi\,(1 - 3\cos^2\theta)/12\pi R^3 \tag{IV.5}$$

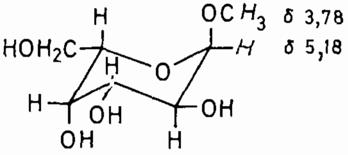
При этом величина и знак магнитной анизотропии $\Delta\chi$ группы с аксиальной симметрией должны быть известны. На рис. IV. 6, *а* представлены результаты для двух точек вблизи от простой связи C—C, находящихся на расстоянии $R = 0{,}3$ нм от

центра связи, и для углов $\theta = 0$ и $90°$ соответственно. Значение $\Delta\chi$ было взято равным $140 \cdot 10^{-36}$ м^3/молекула. Обычно результаты, полученные по уравнению (IV. 5), графически представляют в виде конусов экранирования различных групп (рис. IV.6, *б*). Узловая плоскость конусов ($\Delta\sigma = 0$) фиксирована значением магического угла 54,7°.

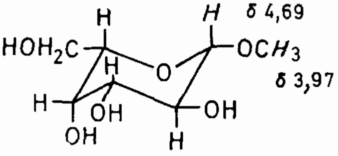
Экспериментальное подтверждение рассмотренного выше влияния простой связи С—С на экранирование найдено на примере циклогексана. Разность химических сдвигов аксиальных и экваториальных протонов в нем, которую можно измерить при низкой температуре, когда скорость интерконверсии двух кресловидных конформаций мала в шкале времени ЯМР (см. разд. 2.3 гл. VIII), составляет около 0,5 м. д. Очевидно, что H_a более экранирован, чем H_e.



Это дифференцирующее влияние на положение резонанса является важным средством конформационного анализа. В качестве примеров приведены α- и β-метоксигалактоза (**8а** и **8б** соответственно). Видно, что здесь этот эффект проявляется даже для аксиальной и экваториальной метоксигрупп.



8а



8б

Для протонных химических сдвигов важно то, что почти все химические связи магнитно-анизотропны, и поэтому циркуляция электронов в них, индуцированная внешним магнитным полем, дает значительные вклады в константы экранирования протонов.

Среди *кратных* связей особенно сильной магнитной анизотропией обладают двойные связи С=С и С=О, а также тройные связи С≡С и С≡N. Этим объясняется особое положение резонансных сигналов ацетиленовых протонов, отмечавшееся вначале. Как показано на рис. IV. 7, эти протоны лежат в области экранирования электронных циркуляций, индуцированных магнитным полем. Таким образом, здесь магнитная анизотропия отрицательна в противоположность тому, что имеет место для простой связи. Сравнение положения сигналов метильных протонов в толуоле и в пропине (табл. II. 1) также свидетельствует о повышении экранирования вблизи оси связи

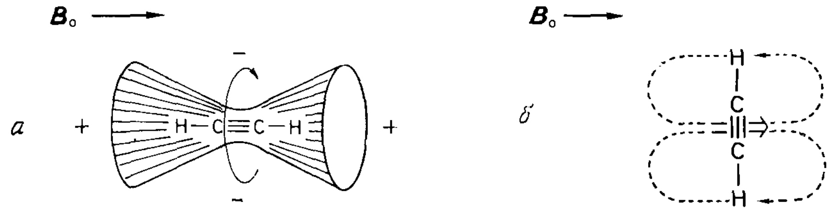
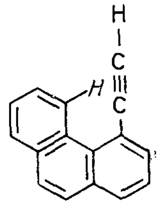


Рис. IV. 7. Схематическое представление эффектов магнитной анизотропии тройной связи.

C≡C. Напротив, в областях, удаленных от оси тройной связи, ожидается дезэкранирующий эффект. Экспериментальное подтверждение этого эффекта было найдено при изучении 4-этинилфенантрена (**9**). Сигнал протона H(5) в нем сдвинут на 1,71 м. д. в слабое поле по сравнению с его положением в самом фенантрене. Аналогичное рассмотрение применимо и к нитрильной группе. Магнитные свойства ацетилена проясняются еще больше, если рассмотреть случай, при котором ось молекулы и направление поля B_0 перпендикулярны (рис. IV. 7, *б*). Теперь циркуляция π-электронов затруднена; в центре связи возникает парамагнитный момент и экранирование протонов вновь возрастает.



9

Двойные связи C=C и C=O не имеют цилиндрической симметрии, поэтому ситуация осложняется. Однако опыт показывает, что в хорошем приближении влияние обеих этих групп и нитрогруппы на экранирование можно представить диаграммами, показанными на рис. IV. 8.

Например, в соединениях **10** и **11** представляют интерес протоны, расположенные над системой двойных связей. Их сигналы смещены в сторону более сильного поля. В спектрах циклогептатриена-1,3,5 (**12**) положение сигналов метиленовых протонов можно определить при низкой температуре (ср. разд. 2.3 гл. VIII). В нем квазиаксиальный протон экранирован сильнее

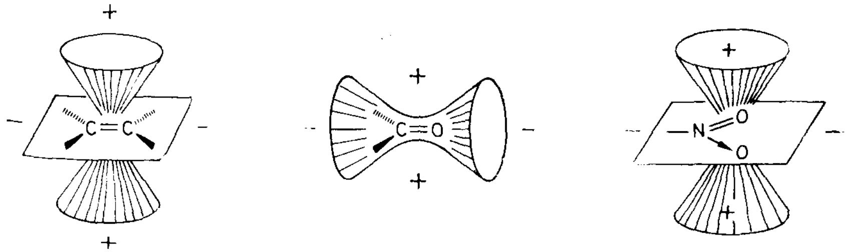
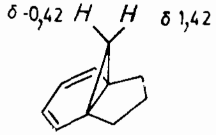
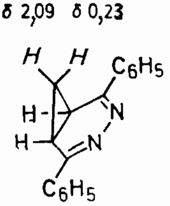


Рис. IV. 8. Схематическое представление эффектов магнитной анизотропии двойной углерод-углеродной связи, карбонильной группы и нитрогруппы.

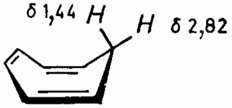
за счет влияния двойной связи $C_3{=}C_4$. Вблизи узловой поверхности, разграничивающей области экранирования и дезэкранирования, трудно сделать надежные предсказания относительно влияния двойной связи на резонансную частоту протона. С одной стороны, это связано с приближениями, принятыми при выводе уравнения (IV. 5), а с другой, обусловлено обычно неопределенностями в геометрии изучаемых молекул. Например, сигнал *син*-протона в норборнене (**13**) находится в более слабом поле, чем сигнал *анти*-протона. А в замещенных норборненах, как это видно на примере пары изомеров **13а** и **13б**, этот порядок обращается.



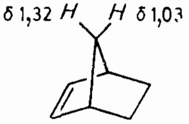
10



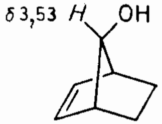
11



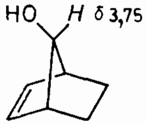
12



13

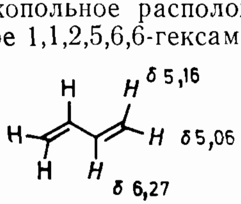


13 а

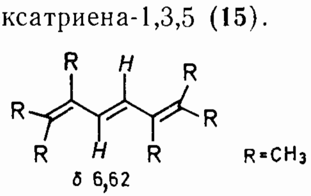


13 б

Сдвиг сигналов олефиновых протонов в сторону слабого поля по сравнению с сигналами насыщенных углеводородов также указывает на влияние дезэкранирующей области двойной связи С=С, хотя важное значение может также иметь и различная гибридизация атомов углерода. В хорошем согласии с этой точкой зрения находится парамагнитный сдвиг сигналов центральных протонов в бутадиене-1,3 (**14**), который существует почти полностью в плоской *s-транс*-конформации, а также низкопольное расположение сигналов винильных протонов в спектре 1,1,2,5,6,6-гексаметилгексатриена-1,3,5 (**15**).

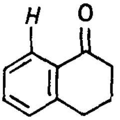


14



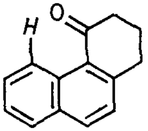
15

Положение резонансного сигнала *альдегидного протона* в особенно слабом поле является результатом совместного действия электронных и магнитных факторов. Возможно, что дополнительную роль играет и дипольный момент этой группы (см. разд. 1.6). Дезэкранирующий эффект карбонильной группы C=O по отношению к протонам, лежащим в узловой плоскости π-связи, отчетливо проявляется в соединениях (16) и (17).



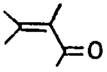
$\Delta\sigma \sim -0{,}7$ м.д.

16

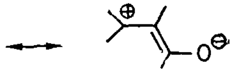


$\Delta\sigma \sim -1{,}8$ м.д.

17

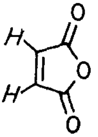


18а



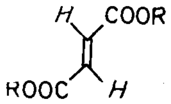
18б

В *α,β-ненасыщенных альдегидах* и *кетонах* особое значение имеет вклад резонансной структуры типа 18б. В результате химический сдвиг определяется преимущественно электронными эффектами и β-протоны оказываются сильно дезэкранированными. В случае малеинового ангидрида (19) мезомерный эффект и эффект магнитной анизотропии действуют согласованно, и резонансный сигнал олефиновых протонов лежит в особенно слабых полях. Та же ситуация наблюдается в диэтилфумарате (20) и циклопентеноне (21). В противоположность этому олефиновые протоны в диэтилмалонате более экранированы, поскольку здесь две карбэтоксигруппы, находящиеся в *цис*-положении, нарушают копланарность π-системы и тем самым уменьшают дезэкранирование, обусловленное мезомерным эффектом и диамагнитной анизотропией группы C=O. Наконец, в случае циклогексадиен-2,4-она-1 (23) вновь доминирует



δ 7,10

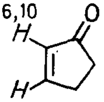
19



δ 6,83

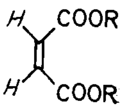
20

δ 6,10



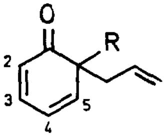
δ 7,71

21



δ 6,28

22



23

	ρ	δ
2	1,007	5,93
3	0,969	7,07
4	1,004	6,28
5	0,986	6,38

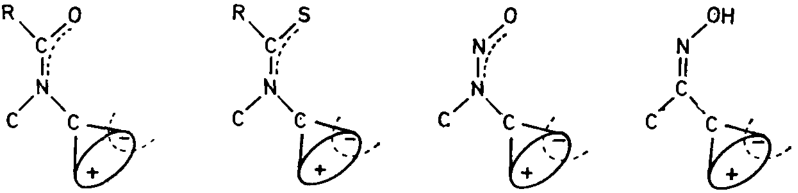
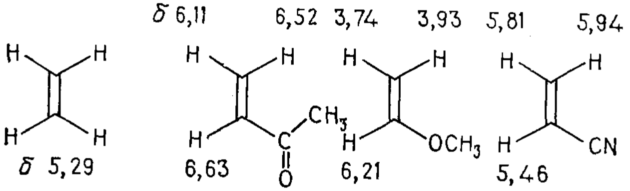


Рис. IV. 9. Схематическое представление эффектов магнитной анизотропии некоторых азотсодержащих функциональных групп (Паульсен и сотр. [3]).

влияние электронных факторов, и здесь положение резонансных сигналов соответствует рассчитанным значениям π-электронной плотности. Так, протон H^2, расположенный у атома углерода с наибольшей плотностью заряда, поглощает в самом сильном поле, в то время как протон H^3 у атома углерода с наименьшей электронной плотностью сильно дезэкранирован. Этот короткий анализ показывает, что к удовлетворительному объяснению экспериментальных фактов, как правило, приводит лишь рассмотрение всех факторов, определяющих изменение констант экранирования.

На рис. IV. 9 схематически представлены эффекты магнитной анизотропии еще ряда заместителей по данным экспериментальных наблюдений. Нужно подчеркнуть, что такие диаграммы позволяют делать только качественные предсказания. Не всегда пригодны и количественные оценки по уравнению (IV. 5), так как с моделью точечных диполей, лежащей в его основе, связаны грубые приближения. Помимо этого во многих случаях нет данных о магнитной анизотропии связей, а значения, используемые для связей С—Н, С—С и С≡С ($\Delta\chi_{C-H} = 90$, $\Delta\chi_{C-C} = 140$, $\Delta\chi_{C\equiv C} = 340 \cdot 10^{-36}$ м^3/молекула), до сих пор служат предметом споров.

Задача IV. 2. На основе только что обсуждавшихся эффектов объясните химические сдвиги олефиновых протонов в соединениях с винильной группой **а — в**.



а *б* *в*

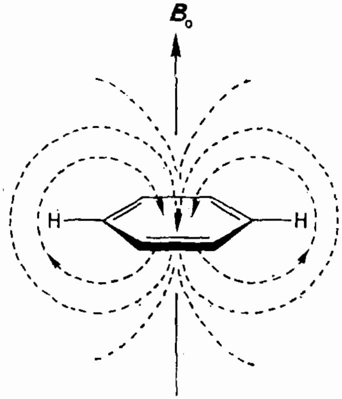


Рис. IV. 10. Схематическое представление магнитной анизотропии бензола.

1.4. Эффект кольцевого тока в циклических сопряженных π-системах

Особый случай, о котором мы уже упоминали, встречается при изучении протонного резонанса бензола. В этом разделе будет показано, что уменьшение экранирования ароматических протонов по сравнению с олефиновыми протонами вызвано циркуляцией электронов, которая охватывает всю молекулу. В рамках простой модели можно представить ароматическую молекулу как виток с током, в котором π-электроны свободно двигаются по кругу, образованному σ-остовом. Если поместить это соединение в магнитное поле B_0, то возникает диамагнитный кольцевой ток. Вторичное поле, создаваемое этим током, можно аппроксимировать полем диполя, направленного противоположно B_0 и расположенного в центре кольца (рис. IV. 10). В результате протоны, лежащие в плоскости молекулы и вне кольца, дезэкранируются. Напротив, экранирование протонов над и под плоскостью кольца сильно возрастает.

Эта модель, предложенная Полингом, впервые в приложении к протонному магнитному резонансу была сформулирована Поплом. Если бензольное кольцо рассматривать как виток, перпендикулярный направлению поля B_0, то π-электроны двигаются по σ-скелету с ларморовой частотой

$$\omega = (\mu_0/4\pi)(eB_0/2m_e) \qquad (IV.6)$$

где e — заряд электрона, B_0 — напряженность внешнего поля, m_e — масса электрона, μ_0 — проницаемость вакуума. В системе с шестью π-электронами сила тока дается выражением

$$i = 3e\omega/\pi = (\mu_0/4\pi)(3e^2B_0/2\pi m_e) \qquad (IV.7)$$

Как приближение для магнитных свойств кольцевого тока можно принять магнитный диполь, находящийся в центре кольца.

величина которого дается формулой

$$\mu = i\pi r^2 \qquad (IV.8)$$

или, в комбинации с уравнением (IV. 7), выражением

$$\mu = (\mu_0/4\pi)(3e^2 B_0 r^2/2m_e) \qquad (IV.9)$$

где r — радиус кольца. Вторичное магнитное поле этого диполя, действующее на протон, расположенный на расстоянии R от центра кольца, равно μ/R^3 или, в соответствии с уравнением (II. 1),

$$B' = -B_0\sigma = (\mu_0/4\pi)(3e^2 B_0 r^2/2m_e R^3) \qquad (IV.10)$$

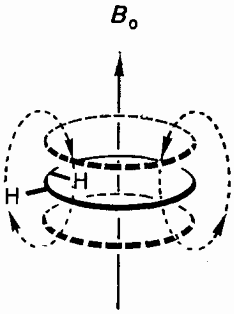
Тогда вклад в константу экранирования составляет

$$\Delta\sigma = -(\mu_0/4\pi)(e^2 r^2/2m_e R^3) \qquad (IV.11)$$

Статистический фактор 1/3 введен здесь для учета такой ориентации, когда плоскость кольца параллельна B_0 и кольцевой ток не возникает.

Если использовать известные значения e, m_e и μ_0, а также принять $r = 0{,}14$ нм, $R = 0{,}25$ нм, то получим $\Delta\sigma = -1{,}77 \cdot 10^{-6}$ или $\Delta\delta = +1{,}77$ м. д. Этот результат хорошо согласуется с разностью химических сдвигов олефиновых протонов циклогексадиена-1,3 (δ 5,8) и протонов бензола (δ 7,3).

При более точном анализе не используется приближение точечного диполя и учитывается, что плотность π-электронов больше там, где сильнее перекрываются $2p_z$-орбитали углерода. Это приводит к двум петлям тока, одна из которых лежит над плоскостью σ-связей, а другая — под ней. Поэтому для протона, если бы его можно было поместить внутри периметра бензольного кольца, должно наблюдаться увеличение экранирования.



Для бензольного кольца были рассчитаны и табулированы величины индуцированного поля B' и изменения в константе экранирования $\Delta\sigma$. В приложении содержится графическое представление этих результатов, которое можно использовать для расчета вкладов фенильной группы в химический сдвиг протона в изучаемом соединении. Кроме того, для более удаленных протонов можно также применять, по аналогии с простой моделью кольцевого тока, уравнение (IV. 5), если использовать для диамагнитной анизотропии бензола значение $\Delta\chi = -630 \cdot 10^{-36}$ м^3/молекула.

Модель кольцевого тока позволяет дать качественную интерпретацию спектров *полиядерных* ароматических соединений,

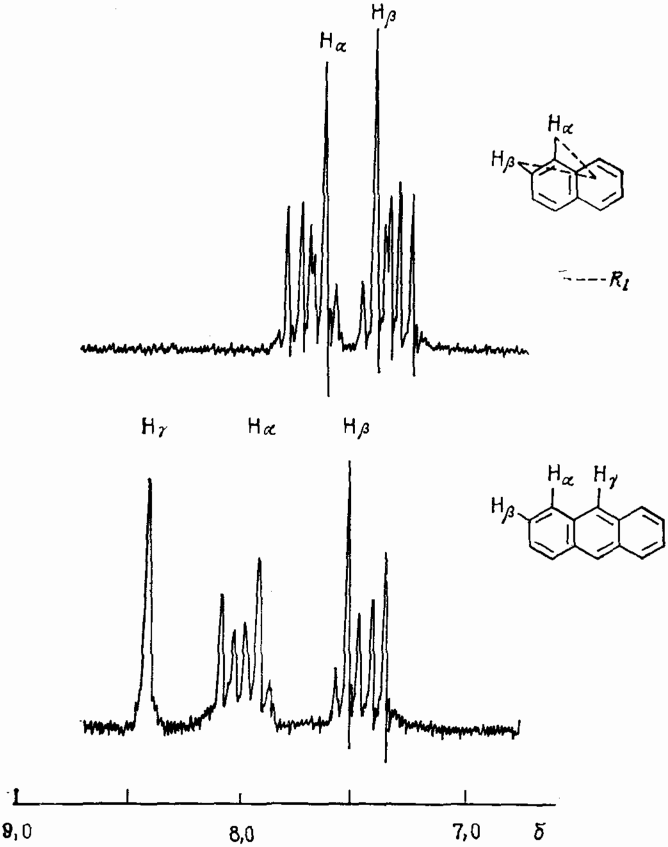


Рис. IV. 11. Корреляция между относительными химическими сдвигами протонов в нафталине и антрацене и расстоянием R_l от протона до центра соответствующего бензольного кольца.

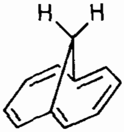
если рассматривать наблюдаемый сдвиг как сумму вкладов от отдельных колец, поскольку величина $\Delta\sigma$ обратно пропорциональна R^3. Так, α-протоны нафталина поглощают в более слабом поле, чем β-протоны, поскольку вклады обоих колец более значительны для α-протонов, ибо α-протоны ближе к обоим кольцам. Таким же способом можно объяснить порядок резонансных частот протонов в антрацене. Здесь $\delta_\gamma > \delta_\alpha > \delta_\beta$ (рис. IV. 11). Расчет величины $\Delta\sigma$ в таких системах можно сделать по уравнению (IV. 12):

$$\Delta\sigma = -(\mu_0/4\pi)\left(e^2r^2/2m_e\right)\sum_i R_i^{-3} \qquad \text{(IV. 12)}$$

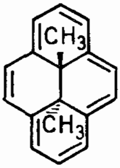
Задача IV. 3. Рассчитайте эффект кольцевого тока $\Delta\sigma$ (относительно бензола) для протонов H_4 и H_9 в фенантрене, использовав уравнение (IV. 5).

В *неальтернантных* углеводородах, таких, как азулен, положение резонансных сигналов отдельных протонов можно определить с удовлетворительной точностью только при условии, что помимо эффекта кольцевого тока учитывается и различие в плотностях заряда на соответствующих атомах углерода.

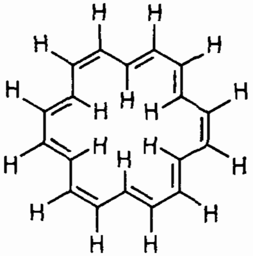
В последние годы был осуществлен синтез ряда циклических сопряженных систем, получивших название *аннулены.* Изучение их спектров ЯМР полностью подтвердило справедливость положений, обсуждавшихся выше для бензола, также и для больших π-систем. Как примеры здесь приведены три соединения — 1,6-метано[10]аннулен (**24**), *транс*-15,16-диметил-15,16-дигидропирен (**25**) и [18]аннулен (**26**).



δ(*кольцо*) 7,27; 6,95
δ(CH_2) −0,51



δ(*кольцо*) 8,14 − 8,67
δ(CH_3) −4,25



δ($H_{внешн}$) 9,28
δ($H_{внутр}$) −2,99

24 **25** **26**

Вместе с бензолом эти соединения составляют группу аннуленов с $4n + 2$ π-электронами ($n = 0, 1, 2, \ldots$), которые в соответствии с известным *правилом Хюккеля* обладают ароматическим характером. Поэтому делокализацию π-электронов в цикле в основном состоянии этих систем можно установить с помощью спектроскопии ЯМР по эффекту кольцевого тока. Элвидж и Джекман предложили использовать наличие такого эффекта как качественный критерий ароматичности. Такие молекулы называют *диатропными.*

А как же ведут себя в магнитном поле аннулены с числом π-электронов $4n$? Квантовохимические расчеты предсказывают для них парамагнитный эффект кольцевого тока, который оказывает на резонансные частоты протонов действие, прямо противоположное обсуждавшемуся выше влиянию диамагнитного кольцевого тока. В этом случае протоны, находящиеся внутри периметра кольца, деэкранируются, а лежащие в плоскости кольца и вне его — экранируются.

Столь различное поведение $(4n + 2)$- и $4n$-π-электронных систем можно объяснить с помощью простой квантовомеханической модели. Рассмотрим движение электрона по окружно-

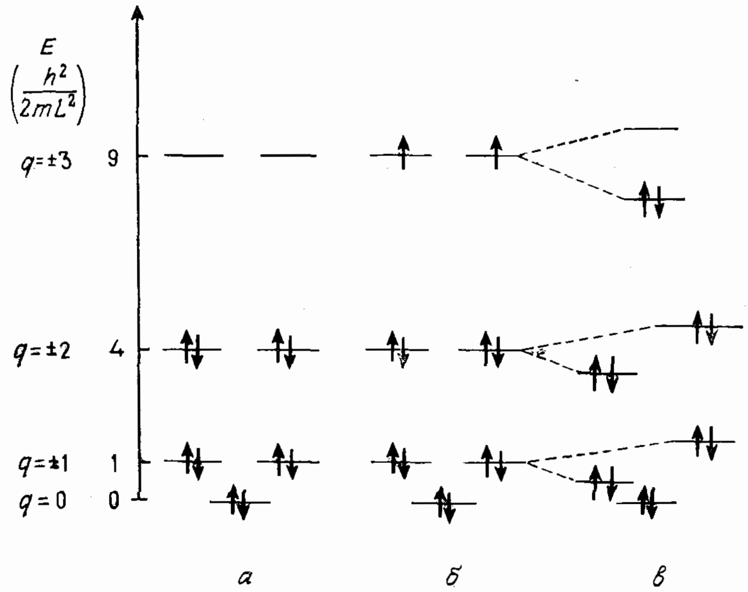
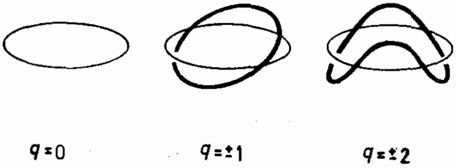


Рис. IV. 12. Диаграмма энергетических уровней для модели «электрон на окружности».

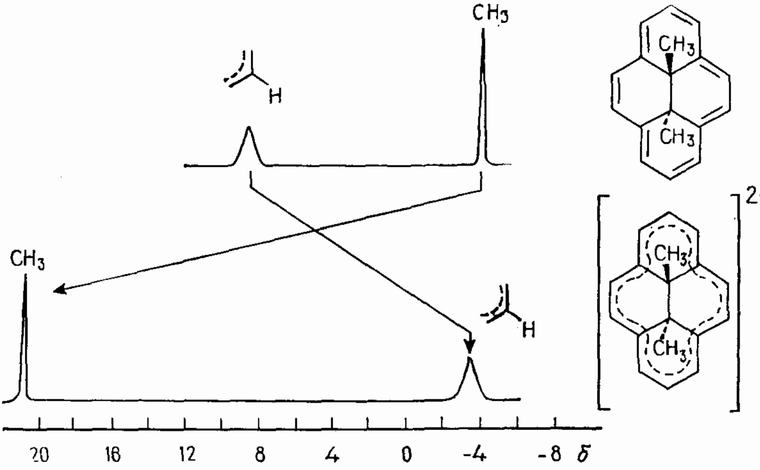
сти длиной L. Его длина волны λ может принимать лишь определенные значения и, следовательно, сам электрон может существовать только в определенных состояниях — так называемых *собственных состояниях*. Это явление аналогично ситуации, постулированной в гл. I для энергии протона во внешнем магнитном поле. Очевидно, чтобы электрон находился на орбите L, должно выполняться условие $L = q\lambda$, где $q = 0$, ± 1, ± 2, ... Таково *условие квантования* для нашей задачи, а q — квантовое число, характеризующее каждое собственное состояние:



По де Бройлю момент электрона p выражается как $p = h/\lambda$, а его кинетическая энергия дается тогда соотношением

$$E = mv^2/2 = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2 = h^2q^2/2mL^2 \qquad \text{(IV. 13)}$$

Следовательно, каждому квантовому числу здесь соответствует некоторое значение энергии, *собственное значение*, и наша модель приводит к диаграмме энергетических уровней, представленной на рис. IV. 12, *а*.



25

27

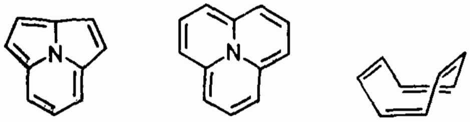
Рис. IV. 13. Сравнение спектров ЯМР аннуленов 25 и 27 с 14 и 16 π-электронами соответственно.

Если использовать модель «электрон на окружности» для описания π-электронов в циклических сопряженных системах, то нужно заселить энергетические уровни электронами в соответствии с *принципом заполнения*, т. е. соблюдая принцип исключения Паули и правило Хунда. В соответствии с этим для $(4n+2)$-π-систем возникает замкнутая оболочка (рис. IV. 12, *а*) и занятые собственные состояния, или *орбитали*, дают диамагнитный вклад в магнитную восприимчивость. В противоположность этому в $4n$-π-электронных системах высшие занятые орбитали содержат каждая лишь по одному электрону, спины которых не спарены (рис. IV. 12, *б*), и эти соединения должны быть парамагнитными. В действительности ни циклооктатетраен, ни другие $[4n]$ аннулены не проявляют молекулярного парамагнетизма. Как гласит теорема, сформулированная Яном и Теллером, вырождение высшей занятой орбитали может быть снято за счет небольшого искажения симметрии молекулы, возможно за счет альтернирования длин связей. Это дает возможность обоим электронам занять один более низко лежащий энергетический уровень. На возникающей энергетической диаграмме (рис. IV. 12, *в*) в соответствии с этим высшая занятая и нижняя свободная орбитали разделены лишь небольшой энергетической щелью. Это различие в энергиях значительно меньше, чем в случае $(4n+2)$-π-систем. Взаимодействие с магнитным полем B_0 вызывает смешивание этих электронных состояний, что в соответствии с нашим анализом, начатым в разд. 1 гл. II, приводит к парамагнитному вкладу в константу экранирования σ. Он по величине больше,

чем диамагнитный вклад более низко лежащих орбиталей, поэтому в целом возникает парамагнитный эффект. Таким образом, в случае [4*n*]-аннуленов мы говорим о «парамагнитном кольцевом токе» лишь для иллюстрации, по аналогии с классической моделью кольцевого тока, обсуждавшейся выше. Молекулы такого типа называют *паратропными*, а те молекулы, в которых совсем нет кольцевого тока,— *атропными*.

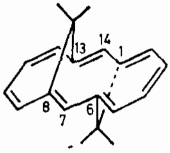
Теоретические предсказания подтверждены несколькими экспериментальными наблюдениями, в которых были обнаружены эффекты парамагнитного кольцевого тока. Соединение **25** при восстановлении металлическим калием превращается в двузарядный анион **27**, который содержит 16 π-электронов. Резонанс метильных протонов в этом соединении наблюдается при δ 21,0, а сигнал кольцевых протонов расположен при δ от —3,2 до —4,0. Это существенное различие между спектрами нейтральной (4*n* + 2)-π-системы и ее заряженного 4*n*-π-аналога показано на рис. IV. 13.

Два трициклазина, **28** и **29**, представляют пару соединений, где ясно проявляется различие в свойствах нейтральных [4*n* + + 2]- и [4*n*]аннуленов. Атом азота в них выступает в качестве



δ 7,20 - 7,86 δ 2,07 - 3,65

28 **29** **30**



δ(кольц.) 5,7 - 6,6

δ (CH$_2$) 1,5, 2,3, 2,4, 2,7

31

связывающего узла и существенно не влияет на резонансные частоты. Сигналы соединения, имеющего 10π-электронов, смещены в слабое поле, а в 12π-электронной системе — в сильное поле.

В *неплоских* циклических π-системах с отчетливым альтернированием связей не проявляется эффект кольцевого тока, поскольку в них делокализация π-электронов понижена или совсем отсутствует. Так, протоны циклооктатетраена, который существует в конформации ванны (**30**), дают резонансный сигнал при δ 5,80, т. е. практически там же, где и циклогекса-

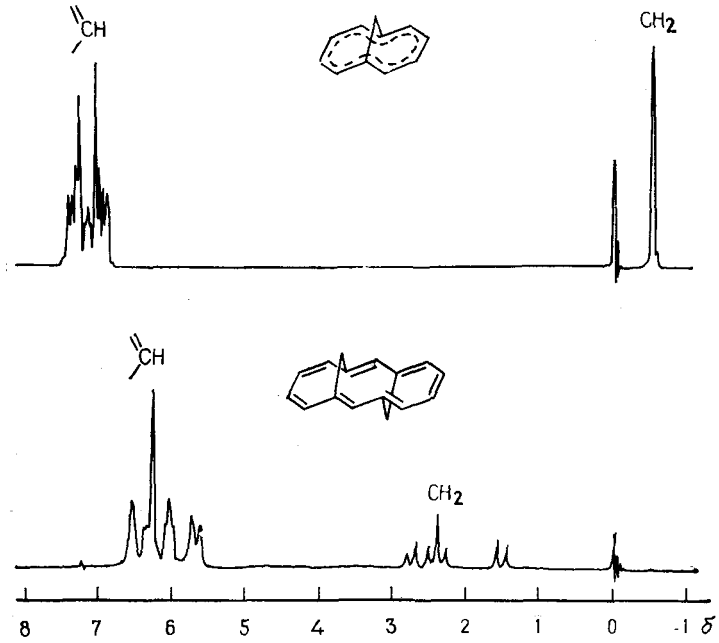


Рис. IV. 14. Спектры ЯМР 1,6-метано[10]аннулена **24** и 1,6;13,18-*бис*-метано[14]аннулена **31**.

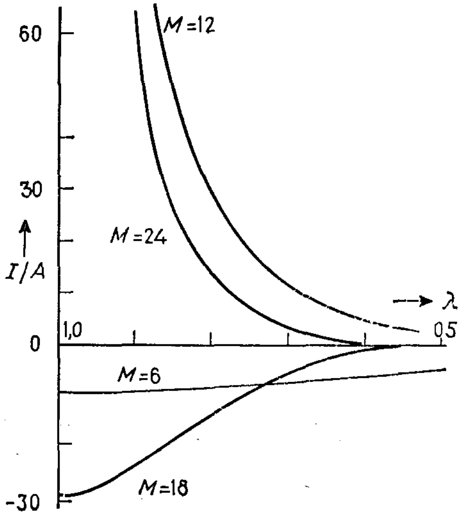


Рис. IV. 15. Интенсивность кольцевого тока *I* на единицу площади *A* в аннуленах в зависимости от параметра альтернирования λ. (Попл, Унч [4].)

λ является мерой отношения резонансных интегралов β для соседних углерод-углеродных связей. Для полностью эквивалентных связей λ = 1. Отрицательный знак соответствует диамагнетизму. *M* — число присутствующих π-электронов.

диен-1,3. Вот еще один пример. Сравнивая протонные химические сдвиги 1,6;8,13-*бис*-метано[14]аннулена (**31**) и данные для 1,6-метано[10]аннулена, можно прийти к заключению, что в **31** нет кольцевого тока, существование которого можно предполагать, исходя из числа π-электронов. В спектрах этих двух соединений (рис. IV. 14) отчетливо проявляются различия в резонансных частотах мостиковых протонов и протонов, расположенных по периметру. Как обсуждалось выше, протоны группы CH_2 в 10π-электронной системе испытывают ожидаемый диамагнитный сдвиг, а сигналы метиленовых протонов [14]аннулена имеют вид двух систем AB и лежат в характеристической области для метиленовых групп в аллильном положении, как и в циклогептатриене-1,3,5. Более того, дезэкранирование протонов, расположенных по периметру, в **31** менее эффективно, чем в **24**. Как показывает изучение молекулярных моделей, между центрами 6, 7, 8 и 13, 14, 1 происходит сильное скручивание углерод-углеродных связей, которое настолько затрудняет эффективное перекрывание $2p_z$-орбиталей углерода, что здесь впервые соединение, имеющее число π-электронов, точно соответствующее правилу ароматичности Хюккеля, проявляет олефиновые свойства. Позднее мы еще вернемся к этой интересной молекуле.

На рис. IV. 15 показана зависимость интенсивности кольцевого тока I в циклических π-системах от степени альтернирования длин связей, полученная путем квантовомеханических расчетов. Видно, что с ростом альтернирования парамагнетизм уменьшается быстрее, чем диамагнетизм, но интенсивность кольцевого тока, напротив, значительно выше для $4n$-делокализованных π-систем. Эти предсказания с очевидностью подтверждает рис. IV. 13, поскольку химические сдвиги в дианионе **27** существенно больше, чем в углеводороде **25**. Если примем, что в некотором гипотетическом модельном соединении с локализованными углерод-углеродными связями значения σ для кольцевых протонов и метильных протонов составляют 6 и 1 м. д., то в соединении **25** сигналы смещаются от этого положения на 2—3 м. д. и 4—5 м. д., а в **27** сдвиги составляют 9—10 м. д. и 20 м. д. соответственно. Влияние различий зарядовых плотностей в первом приближении сказывается только на положении сигналов протонов кольца, которые благодаря ему должны быть сильнее экранированы на 1,5 м. д. (уравнение IV. 2).

1.5. Магнитная анизотропия циклопропанового кольца

В заключение следует рассмотреть циклопропановое кольцо, поскольку оно также обладает магнитной анизотропией, перпендикулярной плоскости кольца. Но из-за того, что ориентация связей C—H относительно плоскости кольца отлична от той, что

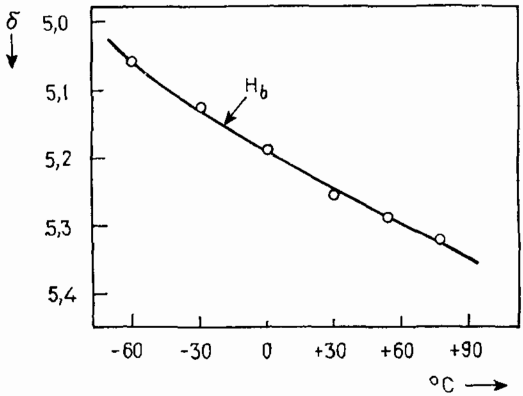
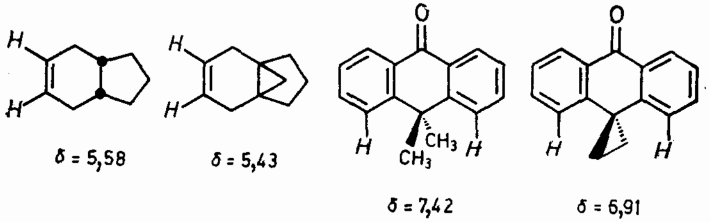


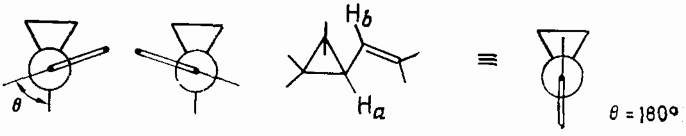
Рис. IV. 16. Температурная зависимость химического сдвига протона H_b в винилциклопропане (Демар, Мартин [5]).

существует в бензоле, для протонов циклопропана наблюдается экранирование (δ 0,22), а их резонансная частота значительно ниже, чем в других циклических насыщенных углеводородах. Две пары соединений **32/33** и **34/35** ясно показывают экранирующий эффект трехчленного цикла. На рис. IV. 16 представлена температурная зависимость химического сдвига протона H_b в винилциклопропане. В этом соединении осуществляется быстрое обратимое равновесие между одним *s-транс-* и двумя *гош*-конформерами, в которых положение винильной группы относительно трехчленного цикла (**36**, **37**) существенно различается.

Рост диамагнитного экранирования H_b с понижением температуры свидетельствует о том, что *s-транс*-конформер имеет более низкую энергию, и эта форма имеет более высокую населенность. В этом конформере протон H_b находится в области экранирования циклопропанового кольца.



32 **33** **34** **35**



36 **37**

1.6. Эффект электрического поля полярных групп и влияние вандерваальсовых взаимодействий

Помимо электронных и магнитных вкладов в протонные химические сдвиги для полноты картины нужно рассмотреть еще два эффекта, которые имеют иногда весьма большое значение. В молекулах с сильно полярными группировками под влиянием электрического дипольного момента могут происходить изменения плотности заряда на некоторых протонах, так как электростатические силы могут искажать зарядовое облако соответствующей связи С—Н. Связывающие электроны смещаются либо к атому водорода, либо от него в зависимости от направления связи С—Н по отношению к вектору поля, что приводит соответственно к экранированию или дезэкранированию протона. Как можно представить себе на основании рис. IV. 17, дипольные моменты в пиридине и нитробензоле, локализованные на атоме азота и на центре связи C—N соответственно, вызывают дезэкранирование протонов, поскольку электроны смещаются вдоль силовых линий к положительному концу диполя. В соответствии с теорией Букингема эффект электрического поля можно количественно описать соотношением

$$\Delta\sigma = -AE_z - BE^2 \qquad \text{(IV. 14)}$$

где E_z — компонента электрического поля в направлении связи С—Н, а E^2 — квадрат напряженности поля на протоне (оба члена рассчитываются по известным соотношениям для поля электрического диполя μ, A и B — константы, равные $2\cdot10^{-12}$ и 10^{-18} соответственно, если μ измерен в дебаях). По уравнению (IV. 14) для *орто-*, *мета-* и *пара*-протонов нитробензола были рассчитаны вклады в экранирование: —0,70, —0,19 и —0,14 м. д. соответственно, что качественно согласуется с экспериментальными данными (—0,97, —0,30 и —0,45 м. д. в том же порядке). Уточненная модель учитывает поляризацию среды полярным растворенным веществом, что приводит к так называемому полю реакции, которое также влияет на экранирование протонов. Но мы не будем далее рассматривать этот эффект.

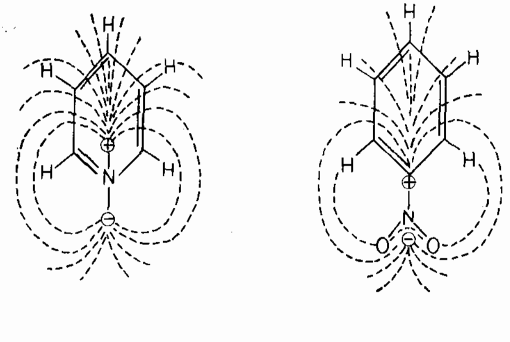


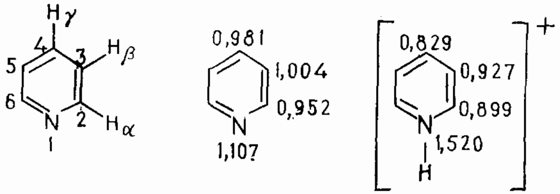
Рис. IV. 17. Эффект электрического поля в пиридине и нитробензоле.

Можно также показать, что эмпирическое соотношение (IV.2) вытекает из уравнения (IV.14). Поляризацию связи С—Н, обусловленную локализацией в молекуле положительного или отрицательного заряда, и возникающее при этом изменение экранирования $\Delta\sigma$ для протона, входящего в эту связь, можно количественно рассчитать по уравнению

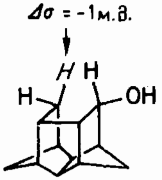
$$\Delta\sigma = 0{,}125\sum_i (\Delta\rho_i/R_i^2)\cos\theta_i - 0{,}170\left[\sum_i (\Delta\rho_i/R_i^2)\right]^2 \qquad \text{(IV. 15)}$$

где $\Delta\rho_i$ — избыток заряда на атоме i, R_i — расстояние между атомом i и протоном Н (в нм), θ — угол между связью С—Н и осью i — Н.

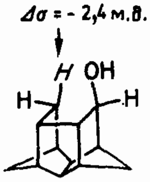
Задача IV. 4. Определите, используя уравнение (IV. 15), ожидаемые изменения в экранировании протонов в пиридиниевом ионе на основе указанного распределения зарядов. Молекулу можно считать правильным шестиугольником с длинами связей 0,140 нм (С—С) и 0,110 нм (С—Н).



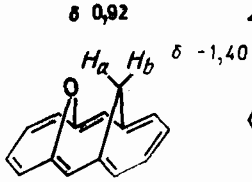
Так называемый *квадратичный эффект поля*, фигурирующий в уравнении (IV. 14) как член BE^2, тесно связан с *эффектом Ван-дер-Ваальса*, который возникает при сильном пространственном взаимодействии между протоном и соседней группой (она может быть и другим протоном). В этом случае электронное облако вокруг протона деформируется. Понижение сферической симметрии электронного распределения вызывает парамагнитный вклад в константу экранирования (разд. 1 гл. II), который приводит к сдвигу сигнала в слабое поле. Дезэкранирование отмеченных протонов в соединениях **38—40** в существенной мере может быть отнесено за счет вандерваальсова эффекта.



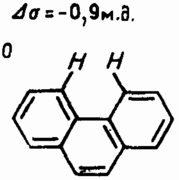
38а



38б



39



40

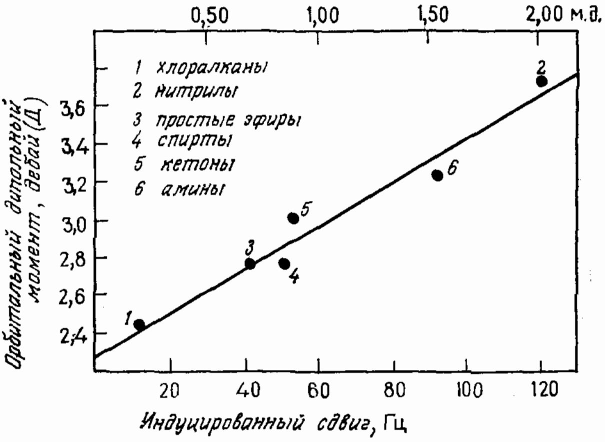
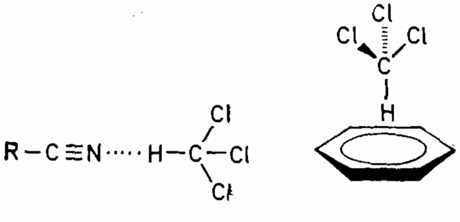


Рис. IV. 18. Корреляция между индуцированным сдвигом резонансной частоты хлороформа и орбитальным дипольным моментом для различных протоноакцепторных атомов (Фридрих [6]).

1.7. Химические сдвиги под влиянием водородной связи

Мы уже отмечали в разд. 1.3 гл. II, что резонансным сигналам обменивающихся протонов нельзя приписать какую-либо область в δ-шкале, поскольку положение этих сигналов сильно зависит от среды и температуры. В общем образование водородных связей приводит к значительному сдвигу в слабое поле, хотя формально оно должно сопровождаться повышением электронной плотности на протоне за счет взаимодействия со свободной электронной парой акцепторного атома, а следовательно, приводить к росту экранирования. Но если рассматривать водородную связь как чисто электростатическое притяжение, то поле возникающего электрического диполя приведет к дезэкранированию. Как показано на рис. IV. 18, существует линейное соотношение между экранированием протона хлороформа и дипольным моментом несвязывающих орбиталей различных акцепторных атомов в разных классах соединений.



41 **42**

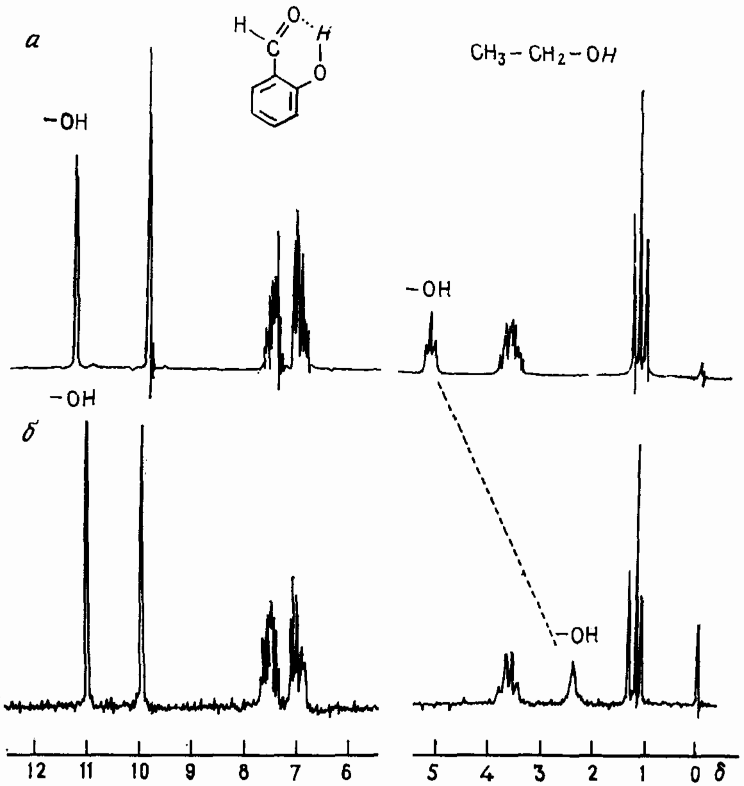


Рис. IV. 19. Концентрационные зависимости резонансных частот гидроксильных протонов салицилового альдегида и этанола для чистых жидкостей (*а*) и 5 %-ных растворов в CCl_4 (*б*).

В случае нитрилов протон хлороформа оказывается в области экранирования тройной связи (см. разд. 1.3), как представлено формулой **41**. Поэтому в данные на рис. IV. 18 была внесена поправка на дополнительный диамагнитный сдвиг, обусловленный такой ориентацией. Аналогичный эффект возникает при образовании водородной связи с бензолом, который выступает как π-электронный донор. За счет этого протон хлороформа в его комплексе с бензолом **42** сильно экранирован.

Внутри- и межмолекулярные водородные связи легко различить с помощью спектроскопии ЯМР, поскольку только при образовании межмолекулярных водородных связей резонансные частоты гидроксильного протона или протонов аминогруппы сильно зависят от концентрации. В качестве иллюстрации на рис. IV. 19 сравниваются спектры салицилового альдегида и этанола при различных концентрациях.

1.8. Химические сдвиги протонов в металлоорганических соединениях

В разд. 1.2 мы обсуждали экранирование протонов в карбанионах за счет повышения электронной плотности на соседнем атоме углерода. В этом разделе на нескольких примерах мы рассмотрим влияние на экранирование металлкарбонильных групп в π-комплексах олефинов и ароматических соединений. Как видно из рис. IV. 20, образование комплекса приводит к увеличению экранирования протонов, связанных с принимающими участие в координации атомами углерода, примерно на 2—3 м. д. Причина этого до сих пор не выяснена. Очевидно, что основную роль играет присутствие металла, но может также оказывать влияние и анизотропия металлкарбонильной группы. В табл. IV. 2 приведен еще ряд примеров. Положение резонансных сигналов в свободных лигандах указано в табл. XI. 1 в приложении.

Особенно сильное экранирование наблюдается для протонов, которые *непосредственно* связаны с металлом. Так, резонансные частоты протонов в комплексах гидридов переходных металлов находятся в области $\delta < 0$, а в некоторых случаях сдвиги достигают даже значений —30 м. д. Если комплекс металла заряжен положительно, то экранирование уменьшается, как и можно ожидать. В протонированных комплексах карбонилов

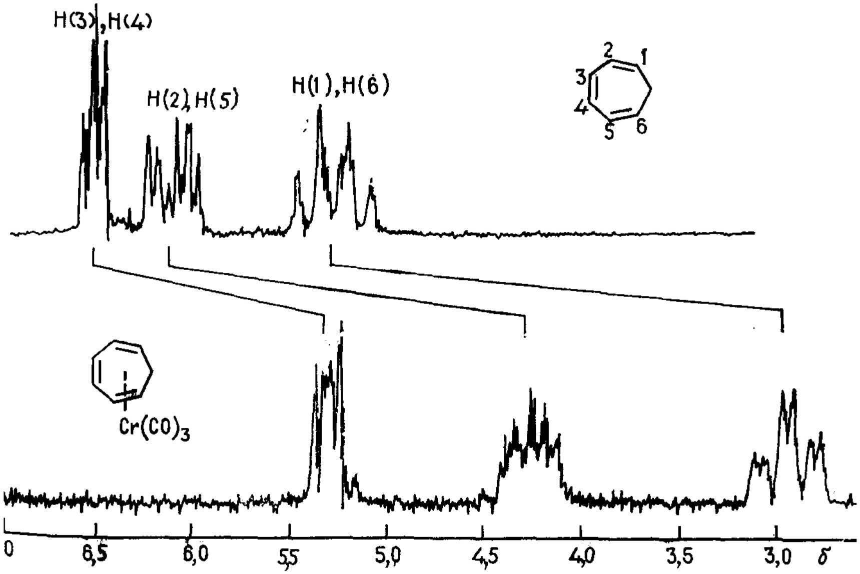
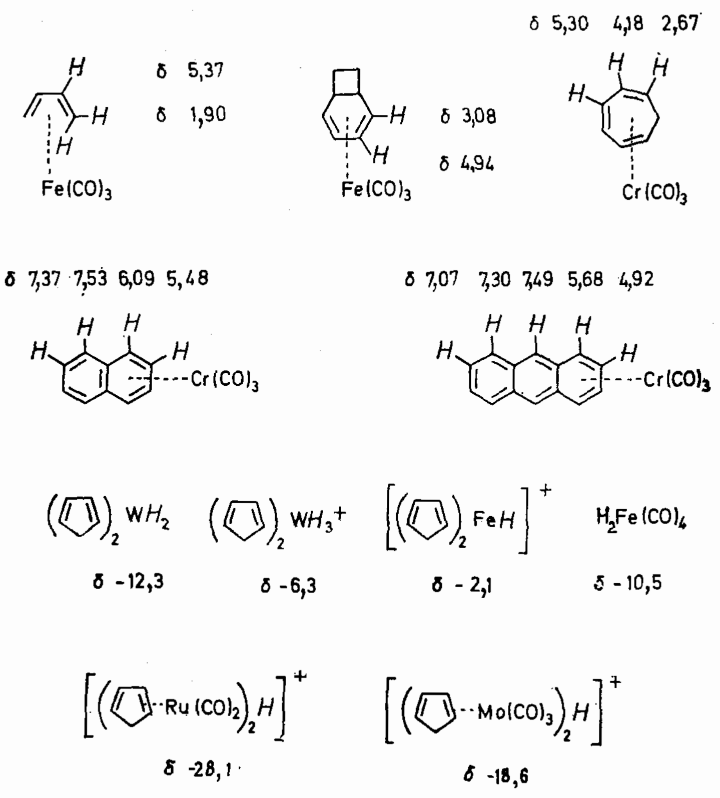


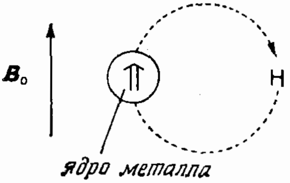
Рис. IV. 20. Спектры ЯМР олефиновых протонов циклогептатриена и циклогептатриенхромтрикарбонила.

Таблица IV. 2. Положение резонансных сигналов в спектрах ЯМР π-комплексов карбонилов металлов и гидридов металлов



переходных металлов образование связи металл — водород в противоположность ожиданию опять ведет к повышенному экранированию протона. Несколько примеров такого рода также приведено в табл. IV. 2.

В большой степени сильный диамагнитный сдвиг резонансных сигналов протонов обусловлен асимметричным распреде-



лением заряда на валентных орбиталях металлов в этих соединениях. Возникающий парамагнитный момент дезэкранирует ядро металла, но увеличивает экранирование протона согласно представленной здесь схеме.

1.9. Эффекты растворителя

Среди факторов, определяющих величину константы экранирования протонов, в начале разд. 1 упоминалось и влияние растворителя. В общем можно полагать, что все эффекты, которые мы до сих пор обсуждали как внутримолекулярные, проявляются также и на межмолекулярном уровне. Например, установлено, что резонансные сигналы веществ, растворенных в ароматических растворителях, проявляются в более сильном поле, чем в растворителе алифатической природы. Этот эффект был приписан диамагнитному кольцевому току бензола и его производных. Подобное же влияние соседних молекул, связанное, однако, либо с экранированием, либо с дезэкранированием, может проявляться в результате магнитной анизотропии кратных связей или влияния электрического поля молекул с большими дипольными моментами. Эффекты растворителя становятся особенно значительными, если межмолекулярные взаимодействия в растворе приводят к образованию специфических комплексов. За счет диполь-дипольных или вандерваальсовых взаимодействий некоторые взаимные пространственные ориентации взаимодействующих молекул становятся более предпочтительными, чем другие. В результате могут наблюдаться специфические изменения резонансных частот отдельных протонов растворенного вещества. Их в свою очередь можно использовать для получения сведений о строении таких комплексов. Поэтому спектроскопия ЯМР оказалась важным методом исследования межмолекулярных взаимодействий. Изменения химических сдвигов под влиянием растворителя обычно меньше 1 м. д. Мы уже рассмотрели в гл. III их специальные применения и последствия для резонансных частот эталонных веществ. Для избежания осложнений, вызванных влиянием растворителя, рекомендуется использовать такие «инертные» растворители, как тетрахлорид углерода или циклогексан. Можно исключить, кроме того, и концентрационные эффекты, если провести измерения при нескольких концентрациях вещества и экстраполировать данные к бесконечному разбавлению. Измерения в газовой фазе, где межмолекулярные взаимодействия сводятся к минимуму, стали осуществимы и для веществ с высокой упругостью паров только после развития импульсных методов с фурье-преобразованием.

1.10. Эмпирические константы заместителей

Очень важное значение для интерпретации спектров протонного резонанса имеет тот факт, что влияние заместителей на резонансные частоты в первом приближении *аддитивно*. На этом основании оказалось возможным вывести эмпирические константы заместителей $S(\delta)$, или *инкременты*, которые в общем позволяют хорошо предсказывать резонансные частоты. Конечно, следует ожидать исключений, если не соблюдается условие для аддитивности $S(\delta)$, а именно при наличии сильных электронных или пространственных взаимодействий между заместителями. В этих случаях значения $S(\delta)$ зависят от структуры оставшейся части молекулы.

1.10.1. Алифатические соединения. Сведения о влиянии последовательного замещения атомов водорода в метане другими группами на резонансную частоту протона дает *правило Шулери*, согласно которому значение δ для протона изучаемого соединения можно рассчитать по уравнению

$$\delta = 0{,}23 + \sum S(\delta) \qquad \text{(IV. 16)}$$

если использовать значения $S(\delta)$ из табл. IV. 3. Например, для химических сдвигов протонов метилхлорида, метиленхлорида и хлороформа уравнение (IV. 16) дает значения δ 2,76, 5,29 и 7,82 соответственно, которые сопоставимы с экспериментальными данными δ 3,1, 5,3 и 7,27. Для третичного протона в трифе-

Таблица IV. 3. Постоянные заместителей $S(\delta)$ для спектров протонного резонанса замещенных метанов

Заместитель	$S(\delta)$, м. д.	Заместитель	$S(\delta)$, м. д.
Cl	2,53	C≡CH	1,44
Br	2,33	C≡N	1,70
I	1,82	CH_3	0,47
NRR′	1,57	Фенил	1,85
OR	2,36	OH	2,56
SR	1,64	OCOR	3,13
CR=O	1,70	COOR	1,55
CR=CR′R″	1,32	CF_3	1,14

Таблица IV. 4. Инкременты $S(\delta)$ (м. д.) для различного скелетного замещения (Штрелов [7])

$-C_2$	0,248	$-C_2-C_3$	0,244	$-C_2(C_3)_2$	0,147	$-C_2(C_3)_3$	0,006

Таблица IV.5. Инкременты отдельных заместителей (Штрелов [7])

Заместитель	Положение	$S(\delta)$, м. д.	Заместитель	Положение	$S(\delta)$, м. д.
$—CR_3$	3	−0,038	$—OCOCR_3$	1	2,931
Двойная связь	1	3,802		2	0,041
	2	0,583		3	−0,086
	3	0,203	—F	2	0,089
Тройная связь	1	1,032		3	0,131
	2	0,694	—Cl	1	2,170
=O	2	1,021		2	0,254
	3	0,004		3	0,177
$—OCH_3$	2	−0,374	—Br	1	1,995
$—OCH_2CR_3$	2	−0,237		2	0,363
	3	0,210		3	0,023
—OH	1	2,467	—I	1	1,846
	2	0,048		2	0,388
	3	0,235	$—NH_2$	2	0,094

нилметане тем же способом было рассчитано δ 4,22, а экспериментальное значение составляет δ 4,70.

С помощью инкрементов $S(\delta)$, собранных в табл. IV.4 и IV.5, также можно описать большое число структурных особенностей. Для этого сначала нумеруется углеродный скелет рассматриваемого соединения и α-атому углерода, несущему интересующий нас протон, присваивается номер 1. Затем в соответствии со структурой для β-углеродных атомов используются значения из табл. IV.4, а дополнительные заместители учитываются с помощью значений $S(\delta)$ из табл. IV.5. Вклады функциональных групп, например сложноэфирной, вычисляются с помощью инкрементов для заместителей =O и —OR. В заключение значение δ рассчитывается по уравнению

$$\delta = 0{,}933 + \sum S(\delta) \qquad \text{(IV.17)}$$

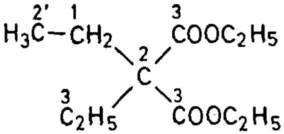
Проиллюстрируем процедуру расчета на двух примерах. 1. Определить химический сдвиг метильных протонов в $CH_3—CO—CO—CH_3$.

Проводим нумерацию скелета: $\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}O—\overset{3}{C}O—CH_3$ и вычисляем $\Sigma S(\delta)$:

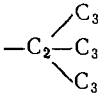
$C_2 —C_3$	+0,244
=O у C_2	+1,021
=O у C_3	+0,004
$—CR_3$ у C_3	−0,038
	+1,231

А затем находим $\delta(CH_3)$ по уравнению (IV.17): $\delta(CH_3) = 0{,}933 + 1{,}231 = 2{,}164$. Полученное значение хорошо согласуется с экспериментальным значением δ 2,33.

2. Определить химический сдвиг метиленовых протонов в



В соответствии с указанной нумерацией получаем следующую таблицу:

	+0,006
$—C_2$	+0,248
Два =O у C_3	+0,008
Два $—OC_2H_5$ у C_3	+0,420
$—OR_3$ у C_3	−0,038
	+0,644

В результате получаем значение $\delta(CH_2) = 0{,}933 + 0{,}644 = 1{,}577$ м. д., а экспериментально найдено δ 1,84.

1.10.2. Замещенные бензолы. Систематическое изучение протонных химических сдвигов в замещенных бензолах показывает, что и здесь влияние заместителей с хорошей степенью точности является аддитивным. С помощью данных, приведенных в табл. IV.6, можно предсказывать резонансные частоты протонов в производных бензола. Так, для 1,4-дибромбензола инкременты

Таблица IV. 6. Значения $S(\delta)$ для замещенных бензолов (Джекман и Стернхилл [8])

Заместитель	$S(\delta)$, м. д.			Заместитель	$S(\delta)$, м. д.		
	орто	*мета*	*пара*		*орто*	*мета*	*пара*
NO_2	0,95	0,17	0,33	$C(CH_3)_3$	0,01	−0,10	−0,24
CHO	0,58	0,21	0,27	CH_2OH	−0,1	−0,1	−0,1
COCl	0,83	0,16	0,3	CH_2NH_2	0,0	0,0	0,0
COOH	0,8	0,14	0,2	F	−0,30	−0,02	−0,22
$COOCH_3$	0,74	0,07	0,20	Cl	0,02	−0,06	−0,04
$COCH_3$	0,64	0,09	0,3	Br	0,22	−0,13	−0,03
CN	0,27	0,11	0,3	I	0,40	−0,26	−0,03
C_6H_5	0,18	0,00	0,08	OCH_3	−0,43	−0,09	−0,37
CCl_3	0,8	0,2	0,2	$OCOCH_3$	−0,21	−0,02	—
$CHCl_2$	0,1	0,06	0,1	OH	−0,50	−0,14	−0,4
CH_2Cl	0,0	0,01	0,0	*n*-$CH_3C_6H_4SO_3$	−0,26	−0,05	—
CH_3	−0,17	−0,09	−0,18	NH_2	−0,75	−0,24	−0,63
CH_2CH_3	−0,15	−0,06	−0,18	SCH_3	−0,03	0,0	—
$CH(CH_3)_2$	−0,14	−0,09	−0,18	$N(CH_3)_2$	−0,60	−0,10	−0,62

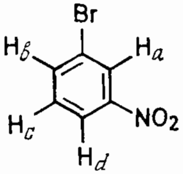
Таблица IV.7. Значения $S(\delta)$ для замещенных этиленов (Паскаль, Мейер и Симон [9])

Заместитель R *	S (δ), м. д. гем	S (δ), м. д. цис	S (δ), м. д. транс
—H	0	0	0
—Алкил	0,44	−0,26	−0,29
—Алкил (кольцевой)	0,71	−0,33	−0,30
$—CH_2O$, $—CH_2I$	0,67	−0,02	−0,07
$—CH_2S$	0,53	−0,15	−0,15
$—CH_2Cl$, $—CH_2Br$	0,72	0,12	0,07
$—CH_2N$	0,66	−0,05	−0,23
—C≡C	0,50	0,35	0,10
—C≡N	0,23	0,78	0,58
—C=C (изолир.)	0,98	−0,04	−0,21
—C=C (сопряж.)	1,26	0,08	−0,01
—C=O (изолир.)	1,10	1,13	0,81
—C=O (сопряж.)	1,06	1,01	0,95
—COOH (изолир.)	1,00	1,35	0,74
—COOH (сопряж.)	0,69	0,97	0,39
—COOR (изолир.)	0,84	1,15	0,56
—COOR (сопряж.)	0,68	1,02	0,33

Заместитель	S (δ), м. д. гем	S (δ), м. д. цис	S (δ), м. д. транс
—C(H)=O	1,03	0,97	1,21
$(NR_2)C$=O	1,37	0,93	0,35
—C(Cl)=O	1,10	1,41	0,99
—OR (R алиф.)	1,18	−1,06	−1,28
—OR (R сопряж.)	1,14	−0,65	−1,05
—OCOR	2,09	−0,40	−0,67
—Ароматический радикал	1,35	0,37	−0,10
—Cl	1,00	0,19	0,03
—Br	1,04	0,40	0,55
—N(R)R (R алиф.)	0,69	−1,19	−1,31
—N(R)R (R сопряж.)	2,30	−0,73	−0,81
—SR	1,00	−0,24	−0,04
$—SO_2$	1,58	1,15	0,95

* изолир.—изолированный; сопряж.—сопряженный; алиф.—алифатический. Инкремент для «R сопряж.» вместо инкремента для «R изолир.» используется в том случае, если заместитель или изучаемая двойная связь сопряжены с дополнительными заместителями. Инкремент «Алкил кольцевой» используется тогда, когда рассматриваемый заместитель и двойная связь образуют цикл.

предсказывают дезэкранирование протонов по сравнению с бензолом на 0,09 м. д., а экспериментальное значение составляет 0,06 м. д. Для 3-бромнитробензола расчет можно выполнить так:



$$\delta(H_a) = 7{,}27 + 0{,}22 + 0{,}95 = 8{,}44$$
$$\delta(H_b) = 7{,}27 + 0{,}22 + 0{,}33 = 7{,}82$$
$$\delta(H_c) = 7{,}27 - 0{,}13 + 0{,}17 = 7{,}31$$
$$\delta(H_d) = 7{,}27 - 0{,}03 + 0{,}95 = 8{,}19$$

Эти результаты прекрасно согласуются с экспериментальными значениями (δ 8,38, 7,80, 7,36 и 8,16 в том же порядке).

Отклонения от аддитивности, конечно, наблюдаются, если два или больше заместителей в бензольном кольце находятся в соседних положениях друг к другу. Например, химический сдвиг *орто*-протонов в диметилфталате при расчете по инкрементам табл. IV. 6 получается равным δ 8,08, в то время как экспериментальное значение равно δ 7,66. Очевидно, в этом случае не выполняется предположение о том, что заместители влияют на химический сдвиг независимо друг от друга.

1.10.3. Олефиновые системы. В заключение в табл. IV.7 приведены значения $S(\delta)$ для замещенных этиленов, которые также основаны на обширных экспериментальных данных. Химические сдвиги рассчитываются по уравнению

$$\delta = 5{,}28 + \sum S(\delta) \qquad \text{(IV. 18)}$$

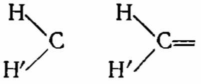
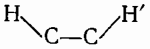
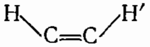
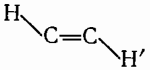
1.11. Таблицы химических сдвигов в спектрах протонного резонанса органических молекул

Химические сдвиги протонов для различных классов органических соединений сведены в табл. XI.1 в приложении. Эту общую подборку можно использовать как справочник и как вспомогательное средство для оценки химических сдвигов, которых можно ожидать в разных структурах.

2. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

В этом разделе мы обсудим корреляции между константами спин-спинового взаимодействия Н—Н и химическим строением. Общий обзор этой темы уже был дан в конце гл. II в табл. II.2. При дальнейшем детальном обсуждении различных типов спин-спиновых взаимодействий мы будем использовать классификацию, указывающую число связей между связанными ядрами. Мы будем различать *геминальное*, *вицинальное* и *дальнее* спин-спиновое взаимодействие, если связанные ядра разделены *двумя*, *тремя* или *бо́льшим числом* связей соответственно

Таблица IV. 8. Классификация спин-спиновых взаимодействий

Тип связывания	Название	n	Символ
	Геминальное	2	^2J
	Вицинальное	3	^3J
	»	3	$^3J_{цис}$
	»	3	$^3J_{транс}$
Дальнее спин-спиновое взаимодействие:			
H—C—C=C—H′	Аллильное	4	^4J
H—C—C=C—C—H′	Гомоаллильное	5	^5J

(табл. IV. 8). Число связей n используется как верхний индекс перед символом J. В ненасыщенных системах можно одновременно указать с помощью нижнего индекса положение связанных ядер относительно двойной связи (*цис* или *транс*). В принципе число связей, через которые может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие, не ограничено. Но в общем величина константы спин-спинового взаимодействия уменьшается с ростом n, и значительное взаимодействие более чем через пять связей наблюдается редко.

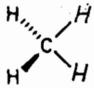
Следует также заметить, что знаки всех ^3J и большинства ^5J положительны, а ^2J и ^4J могут быть и положительными, и отрицательными. При систематическом обсуждении зависимости констант спин-спинового взаимодействия от строения, естественно, необходимо учитывать и их знаки. Величина констант измеряется в герцах.

2.1. Геминальные константы спин-спинового взаимодействия (^2J)

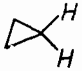
Вслед за константой спин-спинового взаимодействия через одну связь $^1J_{HH}$ в молекуле водорода, величина которой 276 Гц представляет теоретический интерес, геминальные константы спин-спинового взаимодействия $^2J_{HH}$ образуют группу самых больших протон-протонных констант, значения которых лежат в диапазоне от -23 до $+42$ Гц. Величина $^2J_{HH}$ определяется многими факторами.

2.1.1. Зависимость $^2J_{HH}$ от гибридизации углерода. При переходе от метиленовой группы с sp^3-гибридным углеродом в метане к sp^2-гибридизации в этилене геминальная константа изменяется от — 12,4 до + 2,5 Гц. В циклопропане с его особым типом связи наблюдается промежуточное значение. В других напряженных циклических системах значения ^2J могут достигать — 5,0 Гц, но геминальная константа в циклобутане не сильно отличается от константы в метане (табл. IV.9).

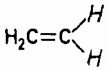
Таблица IV. 9. Зависимость геминального спин-спинового взаимодействия $^2J_{HH}$ (Гц) от гибридизации углерода



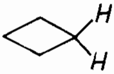
-12,4



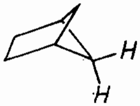
-4,3



+2,5



-11...-15

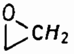
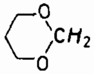
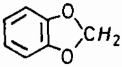
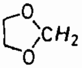
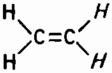
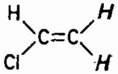
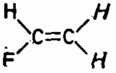
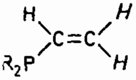
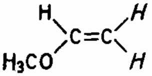
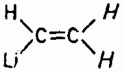
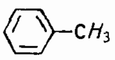


-5,4

2.1.2. Влияние заместителей. На величины ^2J оказывают влияние заместители как в α-, так и в β-положении. В табл. IV.10 представлены характерные данные. Можно видеть, что введение электроотрицательных заместителей к метиленовому атому углерода приводит к смещению геминальной константы $^2J_{HH}$ в область более положительных значений. При этом для метиленовой группы с sp^3-гибридным углеродом абсолютное значение константы уменьшается. В полизамещенных метанах влияние заместителей в первом приближении аддитивно. Под влиянием кислорода геминальная константа в этиленоксиде становится положительной. Особенно большое положительное значение в формальдегиде обусловлено дополнительным влиянием неподеленных электронных пар атома кислорода. В случае sp^3-гибридизованной метиленовой группы имеет значение также ориентация *неподеленных электронных пар* относительно рассматриваемых связей С—Н. Этот эффект прослеживается при сравнении значений $^2J_{HH}$ в 1,3-диоксане и конформационно более жестком диоксолане формальдегида.

В противоположность влиянию α-заместителей электроотрицательные группы в β-положении смещают величину $^2J_{HH}$ к отрицательным значениям. Это ясно показывают значения ^2J в замещенных этиленах. Напротив, электроположительные за-

Таблица IV. 10. Влияние заместителей на геминальные константы спин-спинового взаимодействия (Гц)

1. α-Замещение			
CH_4	−12,4		+5,5
CH_3Cl	−10,8	$RN{=}CH_2$	+16,5
CH_2Cl_2	−7,5	$O{=}CH_2$	+42,2
	+2,0		−6
	±1,5		0
2. β-Замещение			
	+2,5		−1,4
	−3,2		+2,0
	−2,0		+7,1
3. Соседние π-связи			
CH_3CN	−16,9		−14,5
$CN{-}CH_2{-}CN$	−20,4		

местители смещают $^2J_{HH}$ в сторону положительных значений, и для винillлития она найдена равной +7,1 Гц. *Соседние π-связи* также оказывают значительное влияние на величину геминальной константы спин-спинового взаимодействия. Они приводят к сдвигу к отрицательным значениям, поэтому абсолютное значение константы при этом возрастает. Так, при переходе от метана к малононитрилу геминальная константа меняется от 12,4 до 20,4 Гц. Важно отметить, что влияние соседних π-связей на геминальную константу зависит от стереохимии изучаемой системы точно так же, как влияние неподеленных электронных пар, о чем говорилось выше. Теоретические расчеты и экспериментальные данные показывают, что влияние соседней π-связи на геминальную константу $^2J_{HH}$ является функцией угла ϕ между π-орбиталью и связью C—H. Эта зависимость ясно показана

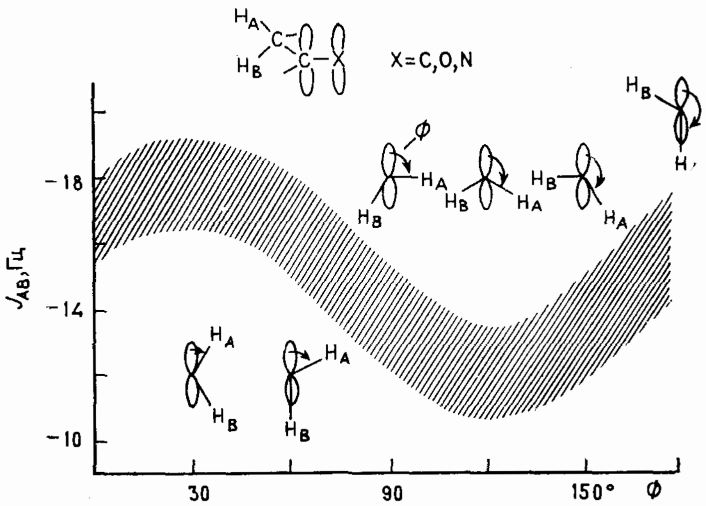
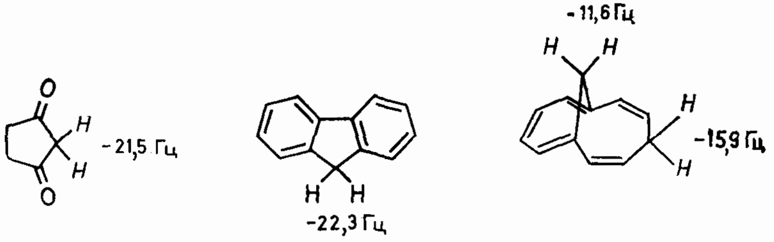


Рис. IV. 21. *Изменение геминальной константы спин-спинового взаимодействия* $^2J_{HH}$ под влиянием соседних π-орбиталей (Стернхелл [10]).

на рис. IV.21. Наибольшее влияние должно проявляться тогда, когда соседняя π-орбиталь параллельна плоскости метиленового фрагмента. Это теоретическое предсказание подтверждается величинами ^2J в циклопентендионе (**43**), флуорене (**44**), а также относительными значениями двух геминальных констант в соединении (**45**).



43 **44** **45**

Упоминавшаяся зависимость $^2J_{HH}$ от гибридизации атома углерода дает основание полагать, что существует характеристическая корреляция с величиной угла H—C—H, которую можно было бы использовать для получения информации об угле C—C—C. Но это соотношение не удается сформулировать достаточно точно, чтобы оно было полезно для предсказаний, поскольку слишком разнообразны влияния заместителей на геминальную константу. Более полезную информацию в этом случае дают прямые константы через одну связь $^1J_{^{13}CH}$ (см. разд. 2.3 гл. X).

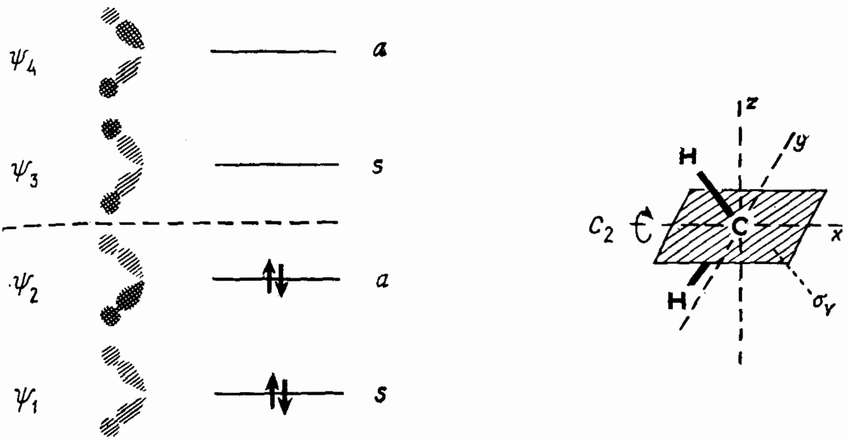


Рис. IV. 22. Схема построения и диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей группы CH_2.

2.1.3. Молекулярно-орбитальная модель для интерпретации влияния заместителей на ^2J. В этом разделе мы рассмотрим молекулярно-орбитальную (МО) модель, позволяющую рационально объяснить влияние заместителей на геминальную константу $^2J_{HH}$. Она основана на теоретическом результате, согласно которому константа J_{HH} между двумя протонами прямо пропорциональна так называемой *взаимной атом-атомной поляризуемости* двух $1s$-орбиталей водорода:

$$J_{HH'} \propto \pi_{hh'} \qquad \text{(IV. 19)}$$

Эта поляризуемость в методе МО определяется соотношением

$$\pi_{hh'} = -4 \sum_{i}^{\text{зан}} \sum_{j}^{\text{незан}} \left[c_{ih} c_{ih'} c_{jh} c_{jh'} / (E_j - E_i) \right] \qquad \text{(IV. 20)}$$

где c_{ih}, $c_{ih'}$ и т.д. — коэффициенты $1s$-орбиталей h и h' в молекулярных орбиталях Ψ_i и Ψ_j, представляющих собой, как хорошо известно, линейную комбинацию атомных орбиталей:

$$\Psi_i = c_{iA}\phi_A + c_{iB}\phi_B + \ldots + c_{iN}\phi_N \qquad \text{(IV. 21)}$$

E_i и E_j — энергии орбиталей, а суммирование проводится по всем занятым и свободным молекулярным орбиталям. В теории МО атом-атомные поляризуемости π_{ij} можно использовать, например, для оценки возмущения кулоновских интегралов центра i под влиянием электронной плотности на атоме j.

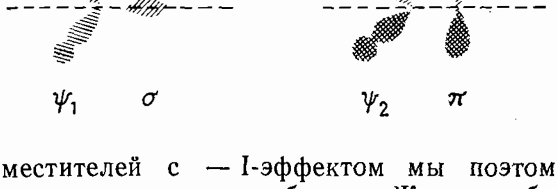
Молекулярные орбитали группы CH_2 мы можем построить из четырех атомных орбиталей: двух $1s$-орбиталей атомов водорода и двух гибридных орбиталей углерода, которые могут быть sp^2- или sp^3-типа. Тогда мы получим диаграмму энергетических

уровней, показанную на рис. IV.22. На ней разным знакам коэффициентов c_{ih}, $c_{ih'}$ и т. д. соответствует различная затемненность рисунка. Последовательность энергий молекулярных орбиталей $\Psi_1 - \Psi_4$ определяется числом связывающих взаимодействий между атомными орбиталями, т. е. перекрываний с одинаковыми знаками. Кроме того, молекулярные орбитали можно разделить в зависимости от их свойств по отношению к плоскости симметрии σ_v на симметричные *s* (при отражении в плоскости Ψ_i дает Ψ_i) и антисимметричные *a* (отражение Ψ_i дает $-\Psi_i$).

Фрагмент CH_2 имеет 4 связывающих электрона. В основном состоянии МО Ψ_1 и Ψ_2 дважды заняты. С учетом пропорциональности (IV.19) величины констант спин-спинового взаимодействия определяются четырьмя возможными электронными переходами *A*—*D* между орбиталями *i* и *j*. С учетом знаков коэффициентов c_{ih}, $c_{ih'}$, c_{jh} и $c_{jh'}$ эти переходы дают в константу вклады следующих знаков:

A: переход с Ψ_1 на Ψ_3; —
B: переход с Ψ_1 на Ψ_4; +
C: переход с Ψ_2 на Ψ_3; +
D: переход с Ψ_2 на Ψ_4; —

Теперь, для того чтобы определить эффекты заместителей достаточно лишь исследовать, как замещение влияет на коэффициенты c_{ih} и $c_{ih'}$. Чтобы это сделать, важно помнить, что взаимодействие между орбиталью заместителя и молекулярной орбиталью группы CH_2 определяется симметрией. Оно возможно лишь при одинаковой симметрии обеих орбиталей относительно σ_v. Поэтому индуктивные эффекты по σ-орбиталям будут изменять коэффициенты только в Ψ_1 (и Ψ_3 соответственно), в то время как гиперконъюгативные взаимодействия с p_z-орбиталью ограничиваются орбиталью Ψ_2 (или Ψ_4 соответственно).



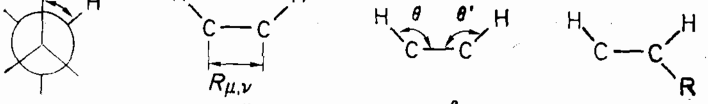
Для заместителей с —I-эффектом мы поэтому должн ожидать переноса заряда с орбитали Ψ_1 на орбиталь зам стителя. Это приведет к уменьшению коэффициентов c_{1h} и c_1 Но сумма коэффициентов при атомных орбиталях, участву щих в образовании молекулярных орбиталей, должна ост ваться постоянной. Поэтому при уменьшении c_{1h} и $c_{1h'}$ коэф фициенты в симметричной разрыхляющей орбитали c_{3h} и c

должны увеличиться. В соответствии с уравнениями (IV. 20) и (IV. 19) вклад B в геминальную константу при этом уменьшится, а вклад C возрастет. Вклады A и D в первом приближении останутся без изменений. Разность энергий E_3—E_2 меньше, чем E_4—E_1. Поэтому увеличение вклада C превалирует и ^2J становится более положительной. Это и наблюдается экспериментально (табл. IV. 10). Очевидно, что тем же путем мы придем для заместителя с $+I$-эффектом к противоположному предсказанию.

Рассуждая тем же способом, можно предсказать, что в случае *гиперконъюгативного взаимодействия с акцептором электронов* уменьшится вклад C и увеличится вклад B, а вклады A и D в первом приближении опять не изменяется. Но из-за меньшей разности энергий изменения вклада C будут иметь большее значение и константа взаимодействия станет более отрицательной. Это также подтверждается экспериментально (табл. IV. 10, рис. IV. 21). Резкое увеличение величины геминальной константы в формальдегиде представляет особенно впечатляющий пример применимости простой МО-модели. Здесь $-I$-эффект атома кислорода и гиперконъюгативный перенос заряда с несвязывающих орбитателей неподеленных электронных пар на группу CH_2 усиливают друг друга. Аналогичным образом гиперконъюгация в циклических простых эфирах приводит к положительным изменениям ^2J. Наконец, с этих позиций становится понятной и описанная выше конформационная зависимость влияния π-связей и свободных электронных пар на ^2J. Их электронное взаимодействие с орбиталью Ψ_2 определяется величиной $\cos\phi$, где ϕ — угол между осью z и осью орбитали заместителя.

2.2. Вицинальная константа спин-спинового взаимодействия (^3J)

Сведения о вицинальных константах спин-спинового взаимодействия и об их взаимосвязи с химическим строением весьма обширны. В согласии с теоретическими расчетами было показано, что величина ^3J, знак которой, как ранее было установлено, всегда положителен, в основном определяется четырьмя факторами: 1) *двугранным углом* ϕ между рассматриваемыми С—Н-связями (*а*); 2) *длиной связи* $R_{\mu\nu}$ (*б*); 3) *валентными углами* θ и θ′ (*в*); 4) *электроотрицательностью* заместителя R во фрагменте Н—С—С—Н (*г*).



а *б* *в* *г*

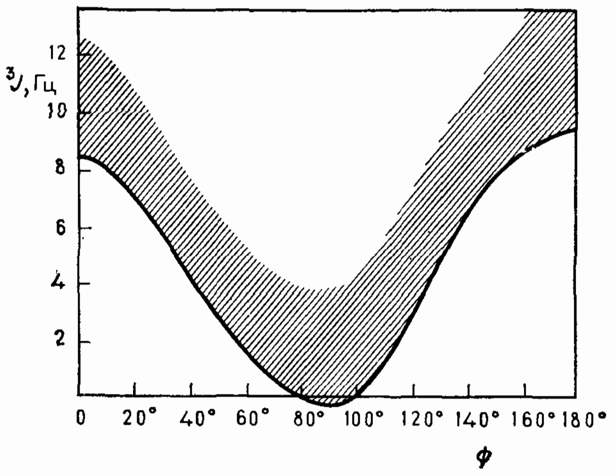


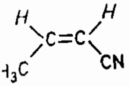
Рис. IV. 23. Кривая Карплуса — Конроя, описывающая зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ от двугранного угла ϕ. Сплошная линия — теоретическая кривая; заштрихованная площадь — область экспериментальных значений.

2.2.1. Зависимость от двугранного угла. Зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия от двугранного угла ϕ была впервые теоретически предсказана Карплусом и Конроем. Она представлена на рис. IV.23. Эта кривая описывается соотношением (IV. 22), где постоянные A, B и C равны 4,22, — 0,5 и 4,5 соответственно. Экспериментальные данные ка-

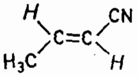
$$^3J = A + B\cos\phi + C\cos 2\phi \qquad \text{(IV. 22)}$$

чественно хорошо согласуются с расчетами, проведенными для фрагмента H—C—C—H. Однако эксперимент показывает, что значения $^3J_{HH}$ для $\phi = 0$ и 180° в общем на 2—4 Гц больше, чем рассчитанные, хотя теоретически предсказанное соотношение $^3J_{180°} > {}^3J_{0°}$ всегда подтверждается. Поэтому для уравнения (IV. 22) были предложены эмпирические постоянные $A = 7$, $B = -1$ и $C = 5$. *Кривая Карплуса — Конроя* объясняет ряд важных закономерностей (табл. IV. 11). Например, в олефиновых системах спин-спиновое взаимодействие между *транс*-протонами всегда больше, чем между *цис*-протонами. Поэтому легко различать *цис*- и *транс*-изомеры. Для 1,2-дизамещенных этанов справедливо соответствующее соотношение $J_{гош} < J_{транс}$. Вследствие этого в кресловидной конформации циклогексана взаимодействие между двумя аксиальными протонами больше, чем между двумя экваториальными или между аксильными и экваториальными ($J_{aa} > J_{ea} \approx J_{ee}$). Эта закономерность используется как важный критерий в конформационном анализе производных циклогексана и сахаров. Так, в β-форме глюкозы аномерный

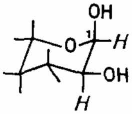
Таблица IV. 11. Зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия (Гц) от двугранного угла



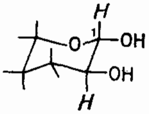
11,0



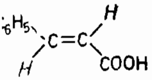
16,0



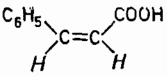
3,0



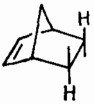
7,4



15,8



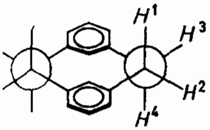
12,3



3,9

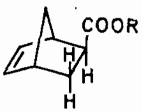
9,0

9,3



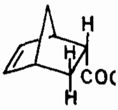
мета-циклофан

J_{12}	(^2J)	-12,0
J_{23}	$(^3J_{гош})$	3,2
$J_{24} = J_{13}$	$(^3J_{гош})$	4,0
J_{14}	$(^3J_{транс})$	12,3



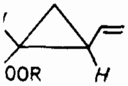
$J_{цис}$ 9,0

$J_{транс}$ 4,4

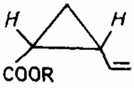


$J_{цис}$ 9,4

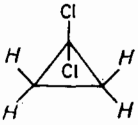
$J_{транс}$ 4,2



3,8

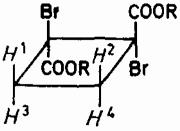


8,4

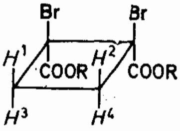


$J_{цис}$ 11,2

$J_{транс}$ 8,0



$J_{12} = J_{34}$	$(^3J_{цис})$	9,0
J_{14}	$(^3J_{транс})$	10,0
J_{23}	$(^3J_{транс})$	3,3



J_{12}	$(^3J_{цис})$	9,8
J_{34}	$(^3J_{цис})$	8,6
$J_{14} = J_{23}$	$(^3J_{транс})$	6,7

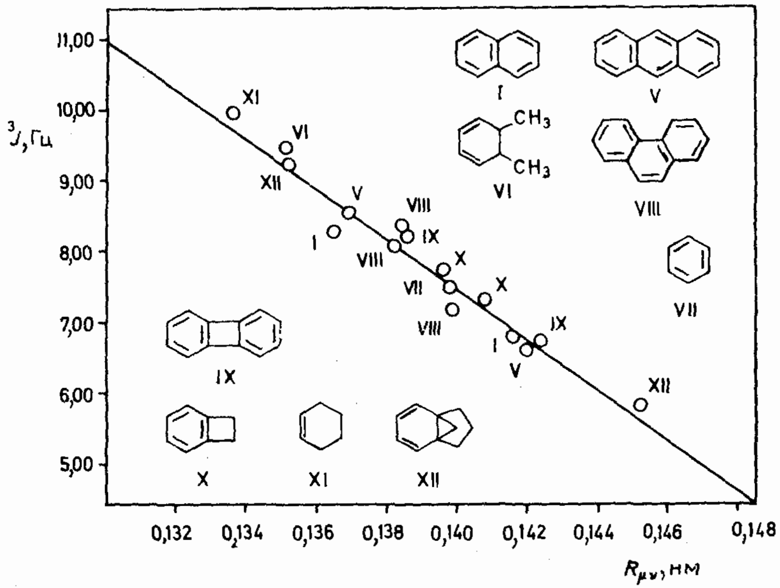


Рис. IV. 24. Соотношение между вицинальной константой $^3J_{HH}$ и длиной связи $R_{\mu\nu}$ в ненасыщенных шестичленных кольцах (Павличек, Гюнтер [11]).

I — нафталин; *V* — антрацен; *VI* — *цис*-5,6-диметилциклогексадиен-1,3; *VII* — бензол; *VIII* — фенантрен; *IX* — бифениллен; *X* — бензоциклобутен; *XI* — циклогексен; *XII* — трицикло[4.3.1.0^{1,6}]декадиен-2,4.

протон не только сильнее экранирован, что уже отмечалось (см. разд. 1.3), но и имеет бóльшую вицинальную константу, чем в α-форме.

Особые обстоятельства имеют место для трехчленного цикла. Здесь двугранный угол для *цис*-протонов равен 0°, а для *транс*-протонов он составляет примерно 130°. В соответствии с кривой на рис. IV. 23 можно ожидать, что $^3J_{цис} > {}^3J_{транс}$, и это всегда подтверждается экспериментально для пары *цис*, *транс*-изомеров замещенных циклопропанов.

Те же соотношения справедливы для этиленоксида и азиридина. Для производных циклобутана и циклопентана двугранные углы менее четко определяются, так как циклы очень подвижны. Поэтому однозначное определение конфигурации на основе значений ^3J в этих системах, как правило, невозможно.

2.2.2. Зависимость от длины связи $R_{\mu\nu}$. На рис. IV. 24 вицинальные константы спин-спинового взаимодействия в нескольких ненасыщенных шестичленных циклах отложены против длин связей $R_{\mu\nu}$, определенных при точных структурных исследованиях соответствующих соединений.

Двугранные углы в рассматриваемых соединениях можно принять равными 0°, а поскольку влияние углеводородных

аместителей пренебрежимо мало, линейное соотношение IV.23) можно рассматривать как следствие изменений длины вязи С—С. Значения $^3J_{HH}$,

$$^3J = -35{,}10R_{\mu\nu} + 56{,}65 \qquad \text{(IV.23)}$$

гаким образом, очень чувствительны к малым различиям в длинах связей С—С. Если другие факторы постоянны, с их помощью можно получить сведения о степени альтернирования связей в циклических π-системах. Поскольку в теории МО порядок связи линейно коррелирует с длиной связи $R_{\mu\nu}$, существует также линейное соотношение между порядками связи $P_{\mu\nu}$ и значениями ^3J. Для ароматических соединений бензольного ряда выполняется уравнение (IV.24). Такие же соотноше-

$$^3J = 12{,}47\ P_{\mu\nu} - 0{,}71 \qquad \text{(IV.24)}$$

ния были выведены и для плоских пяти- и семичленных циклов, но из-за различия валентных углов НСС в этих циклах в них другие коэффициенты.

Пятичленные циклы: $^3J = 7{,}12P_{\mu\nu} - 1{,}18$ (IV.25)

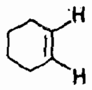
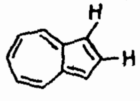
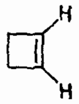
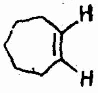
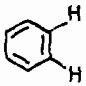
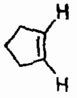
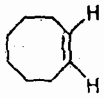
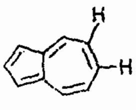
$$^3J = -32{,}62R_{\mu\nu} + 48{,}45 \qquad \text{(IV.26)}$$

Семичленные циклы: $^3J = 21{,}91P_{\mu\nu} - 3{,}85$ (IV.27)

$$^3J = -36{,}74R_{\mu\nu} + 60{,}68 \qquad \text{(IV.28)}$$

2.2.3. Зависимость от валентных углов НСС. Влияние этого фактора на величину $^3J_{HH}$ яснее всего проявляется в значениях вицинальных констант *цис*-протонов при двойной связи в циклических моноолефинах с различными размерами циклов. В них двугранный угол равен 0°, и можно принять, что отсутствуют эффекты заместителей. Как показывает табл. IV.12,

Таблица IV.12. Зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия ^3J от углов θ и θ'

	0,5-1,5		8,8-11,0		4,0
	2,5-3,7		9-12,6		7,5
	5,1-7,0		10-13		10,3

наблюдается устойчивый рост $^3J_{цис}$ при переходе от циклопропана к бо́льшим циклам. Для восьмичленных циклов наблюдаются такие же большие вицинальные константы, как в ациклических олефинах. Из этих данных мы заключаем, что уменьшение валентных углов θ и θ' ведет к росту $^3J_{HH}$. Это наблюдение подтверждается и данными для ароматических соединений.

2.2.4. Эффекты заместителя. При введении элекроотрицательного заместителя к фрагменту H—C—C—H наблюдается уменьшение вицинальной константы как в насыщенных, так и в ненасыщенных системах. Для замещенных этанов соотношение между изменением электроотрицательности $\Delta E = E(X) - E(H)$, вызванным заменой водородного атома на группу X, и константой $^3J_{HH}$ имеет вид

$$^3J_{HH} = 9{,}41 - 0{,}80\,\Delta E \qquad (IV.29)$$

Для замещенных этиленов получены подобные соотношения:

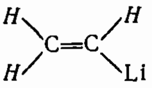
$$^3J_{транс} = 19{,}0 - 3{,}3\,\Delta E \qquad (IV.30)$$

$$^3J_{цис} = 11{,}7 - 4{,}7\,\Delta E \qquad (IV.31)$$

Данные табл. IV. 13 хорошо иллюстрируют этот эффект.

Различие коэффициентов в уравнениях (IV. 30) и (IV. 31) показывает, что имеет значение и пространственная ориентация заместителя X во фрагменте H—C—C—H. Примером может служить 4-фенил-1,3-диоксан (**46**). Объемистый фенильный заместитель, как можно полагать, фиксирует эту молекулу в конформации **46а**. Пространственное окружение связи C_5—C_6 показывает ньюменовская проекция **46б**. Несмотря на небольшие изгибы цикла, двугранные углы ϕ_{cd} и ϕ_{ab} равны. Тем не менее $^3J_{cd}$ отличается от $^3J_{ab}$, как показывают экспериментальные значения на формуле **46б**. Судя по ним, влияние

Таблица IV. 13. Влияние заместителей на вицинальную константу спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ (Гц)

Соединение	^3J	Соединение	$^3J_{цис}$	$^3J_{транс}$
CH_3CH_2—Li	8,9		19,3	23,9
—SiR_3	8,0	—SiR_3	14,6	20,4
—CN	7,6	—CH_3	10,0	16,8
—Cl	7,2	—Cl	7,3	14,6
—OCH_2CH_3	7,0	—F	4,7	12,8
—$\overset{+}{O}R_2$	4,7			

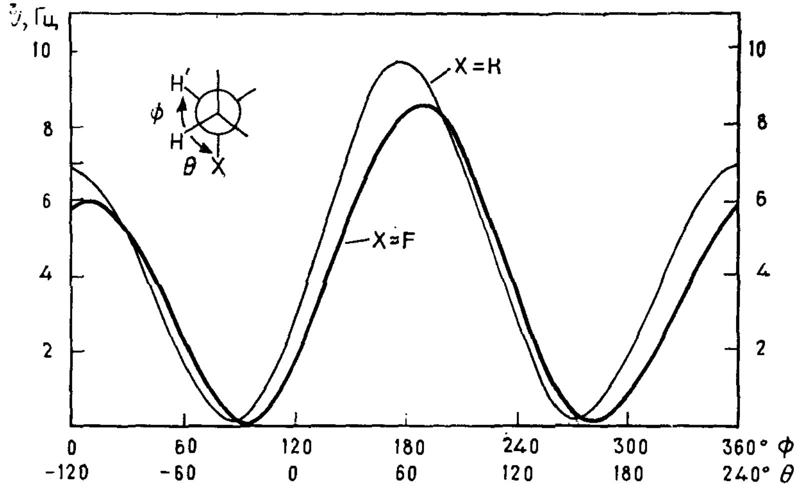
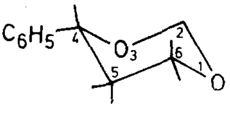
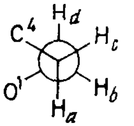


Рис. IV. 25. Влияние заместителя на вицинальную константу спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ в этане и этилфториде в зависимости от торсионного угла по результатам расчетов методом МО (Пахлер [12]).

электроотрицательности кислорода больше сказывается на паре водородов H_c, H_d. Максимальное влияние заместителя на вицинальную константу спин-спинового взаимодействия наблюдается в том случае, если заместитель находится в *транс*-положении к одному из протонов соседней CH_2-группы (**49**). Это наблюдение подтверждается и другими данными, например константами $^3J_{HH}$ в изомерных циклогексанолах **47** и **48**.



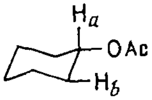
46а



J_{ab} = 5,1 Гц

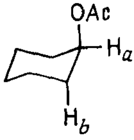
J_{cd} = 2,9 Гц

46б



J_{ab} = 4,2 Гц

47



J_{ab} = 2,7 Гц

48

49

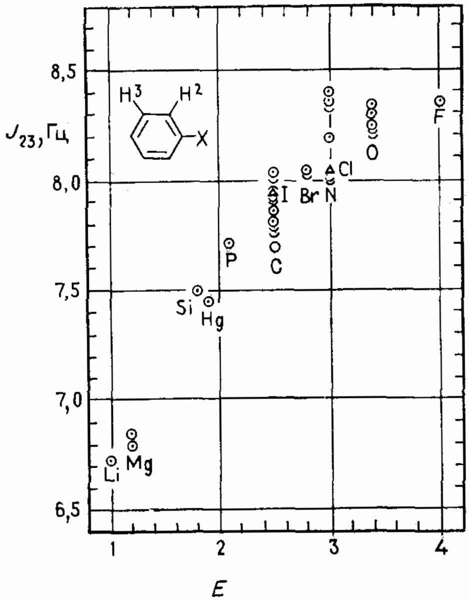
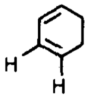
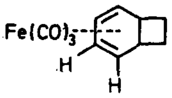
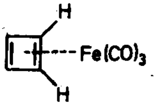
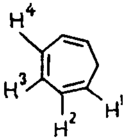
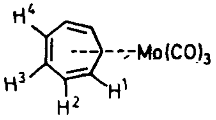
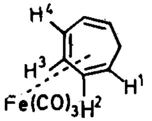
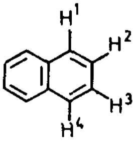
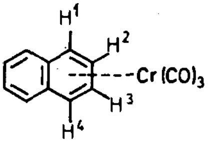


Рис. IV. 26. Зависимость вицинального спин-спинового взаимодействия $^3J_{2,3}$ в производных бензола от электроотрицательности заместителей (Кастеллано, Сан [13]).

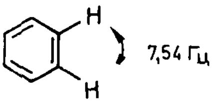
Найденная по этим данным зависимость влияния заместителя на вицинальные константы спин-спинового взаимодействия подтверждена расчетами по методу МО. Кривые Карплуса — Конроя для этана и этилфторида, приведенные на рис. IV. 25, показывают, что введение электроотрицательного заместителя сдвигает кривую так, что возрастают величины ^3J для некоторых конформаций (например, $\phi = 240°$, $\theta = 120°$). Есть и экспериментальные указания на это. Кроме того, можно показать, что интегральный эффект заместителя с учетом полного вращения должен привести к уменьшению константы $^3J_{HH}$, усредненной по всем возможным конформациям. Это согласуется с эмпирическим соотношением (IV. 29).

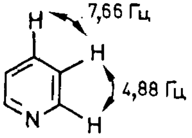
Механизм влияния заместителя на величину ^3J в последние годы был исследован теоретически. Продвинутые расчеты насыщенных и ненасыщенных систем обнаружили широко распространенное альтернирование зарядов в полярных молекулах. (Это противоречит более ранним взглядам, согласно которым предполагалось, что при передаче индуктивного эффекта по углеродной цепи происходит постепенное затухание заряда, а не альтернирование.) Таким образом, альтернирование знаков ΔJ также находит рациональное объяснение. Эти соотношения были особенно тщательно исследованы на примере монозамещенных бензолов. Выявленная при этом зависимость констант $J_{2,3}$ от электроотрицательности заместителя при С

Таблица IV. 14. Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ (Гц) в π-комплексах переходных металлов с органическими лигандами

		
9,4	6,6	0
		
J_{12} = 8,9 J_{34} = 11,2	J_{12} = 8,4 J_{34} = 8,4	J_{12} = 7,8 J_{34} = 7,8
		
J_{12} = 8,3 J_{23} = 6,9		J_{12} = 6,7 J_{34} = 6,1

показана на рис. IV. 26. Но наиболее иллюстративно сравнение значений ^3J в бензоле и пиридине:





Влияние заместителя на значение ^3J во фрагменте HC—HC—C$_\alpha$X проявляется со всей очевидностью, а эффект при замещении на удалении трех связей от фрагмента H—C—C—H, как, например, в структурной единице HC—CH—C$_\alpha$—C$_\beta$X, можно выявить только при очень прецизионных измерениях. Точный анализ спектров монозамещенных бензолов приводит к соотношению (IV. 32), которое еще раз подтверждает изменение знака эффекта заместителя ΔJ:

$$^3J = 7{,}63 + 0{,}51\,\Delta E_\alpha - 0{,}10\,\Delta E_\beta \qquad \text{(IV. 32)}$$

Особое влияние заместителей на вицинальные константы наблюдается в комплексах переходных металлов с олефинами и аренами. В них значения $^3J_{цис}$ уменьшаются по сравнению со значениями для некоординированной двойной связи на 2—3 Гц, а это уменьшение в железокарбонильных комплексах больше, чем в комплексах карбонилов хрома и молибдена. Данные для нескольких таких соединений, а также для свободных лигандов представлены в табл. IV. 14. В железокарбонильных комплексах производных циклобутадиена влияние металла проявляется в том, что малая вицинальная константа кольцевых протонов в комплексах становится равной нулю.

2.3. Дальние константы спин-спинового взаимодействия (^4J, ^5J)

Значения геминальных и вицинальных констант спин-спинового взаимодействия лежат обычно в интервале 5—20 Гц и проявляются в виде легко распознаваемых расщеплений в спектрах. Большинство же дальних констант через четыре, пять или большее число связей приводит к малым расщеплениям в несколько герц или меньше. Поэтому такие расщепления были обнаружены лишь после того, как разрешающая способность спектрометров ЯМР была сильно улучшена. На сегодняшний день без больших трудностей можно обнаружить расщепления 0,2 Гц и даже меньше. Это сделало доступным богатую структурную информацию, скрытую в дальних константах спин-спинового взаимодействия. Как правило, эта группа констант спин-спинового взаимодействия укладывается в интервал 0,1—3,0 Гц. Встречаются и бóльшие значения, но значительно реже, чем для констант ^2J и ^3J.

Для интерпретации дальних констант оказалось полезным рассмотреть σ- и π-механизмы передачи спин-спинового взаимодействия. В этом приближении полагают, что спин-спиновое взаимодействие представляет собой сумму вкладов $J(\sigma)$ и $J(\pi)$, передающихся σ- и π-электронами соответственно.

Спин-спиновое взаимодействие, передаваемое σ-электронами, уже было представлено схематически на рис. II. 12. Можно составить аналогичную диаграмму и для π-механизма. Рассмотрим группу СН с sp^2-гибридным атомом углерода (рис. IV. 27, *а*). В первом приближении взаимодействие между протоном и π-электроном на $2p_z$-орбитали невозможно, поскольку протон лежит точно в узловой плоскости этой орбитали. Однако из данных спектроскопии ЭПР известно, что это заключение не верно, так как наблюдается сверхтонкое расщепление линий в спектрах ЭПР ион-радикалов π-систем за счет прямого взаимодействия протона с неспаренным электроном, расположенным на $2p_z$-орбитали того же углеродного

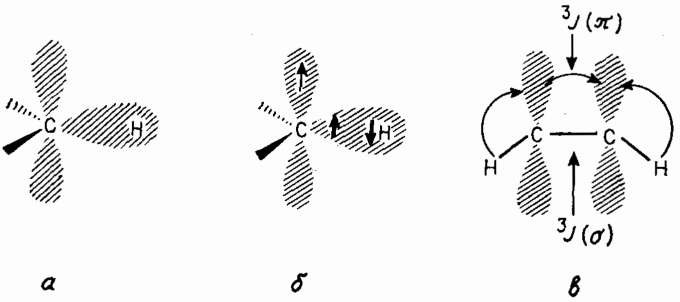


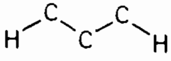
Рис. IV. 27. Схематическое представление π-механизма спин-спинового взаимодействия между протонами.

атома. Для того чтобы объяснить этот факт, предполагают, что неспаренный электрон поляризует два электрона связи С—Н таким образом, что один из них с параллельной ориентацией спина преимущественно локализуется на атоме углерода (рис. IV. 27, *б*). Так на протоне возникает преобладающая магнитная поляризация противоположного знака, которая может быть параллельной или антипараллельной ядерному магнитному моменту. Эти две возможности энергетически различаются вследствие зеемановского расщепления уровней электрона в магнитном поле, а поэтому возникает и расщепление линий ЭПР.

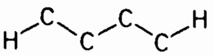
Предположим, что таков же π-механизм передачи спин-спинового взаимодействия в спектроскопии ЯМР. Отличие состоит только в том, что поляризация спина возникает на одном протоне и передается на другой. Мы можем обсуждать σ- и π-вклады в вицинальную константу спин-спинового взаимодействия даже в простом случае одной двойной связи. Схематически это представлено на рис. IV. 27, *в*. Расчет по методу *валентных связей* приводит к выводу, что π-вклад в вицинальную константу $^3J(\pi)$ пропорционален произведению констант сверхтонкого взаимодействия a(С—Н) в спектре ЭПР, которые характеризуют магнитное взаимодействие между электроном и ядерным спином в группе =С—Н. Детальные расчеты показывают, что вклад $J(\pi)$ в вицинальную константу спин-спинового взаимодействия составляет около 10% общей величины. Спин-спиновое взаимодействие через σ-электроны быстро уменьшается с ростом числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра. Поэтому можно предполагать, что вклад π-электронов в дальнее спин-спиновое взаимодействие имеет значительно большее значение. Это ясно показывают результаты, полученные для ненасыщенных соединений. В следующем разделе мы сначала обсудим ситуацию, существующую в насыщенных соединениях, а затем рассмотрим дальнее спин-спиновое взаи-

модействие в ненасыщенных соединениях, обратив особое внимание на π-вклад в него.

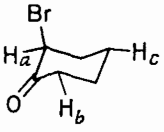
2.3.1. Насыщенные системы. Константы спин-спинового взаимодействия $^4J_{HH}$ и $^5J_{HH}$ наблюдаются в насыщенных соединениях, в частности если связи С—Н и С—С образуют конфигурацию зигзага типа



или

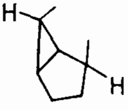


В случае ^4J говорят соответственно о *М*- или *W-конфигурации*. Так, в α-бромциклогексаноне, который существует в кресловидной конформации **50**, между протонами H_a, H_b и H_c были обнаружены спин-спиновые взаимодействия величиной 1,1 Гц. В бициклических системах **51** и **52** конфигурация связей для протонов, связанных дальним спин-спиновым взаимодействием, также удовлетворяет М-критерию. Величина ^4J полезна при определении стереохимии изомерных *эндо*- и *экзо*-производных бициклогептана, поскольку только *эндо*-протон расщепляется на *анти*-протоне в голове моста. Особенно большие значения найдены в напряженных системах, таких, как бицикло[2,1,1]-гексан (**53**) и бицикло[1,1,1]пентан (**54**). Это не удивительно, если учесть, что в этих соединениях существуют два или три различных пути, по которым передается спин-спиновое взаимодействие, в то время как в соединениях, рассматривавшихся до сих пор, такой путь только один.



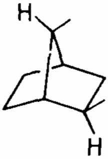
$J_{ab} \sim J_{ac} \sim J_{bc} \sim 1{,}1$ Гц

50



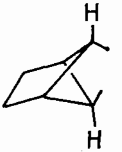
$J = 0{,}9$ Гц

51



$J = 3-4$ Гц

52



$J = 6{,}7-8{,}1$ Гц

53

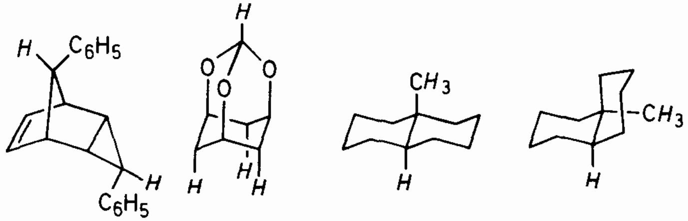
10Гц

18Гц

54

В насыщенных системах ^5J встречается значительно реже. В качестве примеров приведем здесь соединения **55** и **56**. Если нарушается копланарность связей, то величины ^4J и ^5J быстро

уменьшаются. Тем не менее в стероидах еще можно различить экваториальную и аксиальную ориентации метильных групп, поскольку, несмотря на вращение метилов, ширины резонансных линий различаются (57, 58).



$J = 2{,}3$ Гц $J = 1{,}25$ Гц $\Delta \sim 1{,}5$ Гц $\Delta \sim 1{,}0$ Гц

55   **56**   **57**   **58**

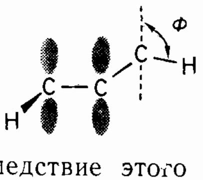
2.3.2. *Ненасыщенные соединения.* В соединениях, содержащих π-связи, необходимо рассматривать как σ-, так и π-вклады в константы спин-спинового взаимодействия J_{HH}. Для π-вклада упоминавшиеся выше расчеты по методу валентных связей предсказывают пропорциональность $J(\pi)$ и констант сверхтонкого расщепления a в спектрах ЭПР вида (IV. 33)—(IV. 35). Эти соотношения позволяют предсказывать знак $J(\pi)$ и оценивать его величину.

$$\text{HC=CH:} \qquad {}^3J(\pi) \propto a(\dot{C}\text{—H}) \cdot a(\dot{C}\text{—H}) \qquad \text{(IV.33)}$$

$$\text{HC=C—CH:} \qquad {}^4J(\pi) \propto a(\dot{C}\text{—H}) \cdot a(\dot{C}\text{—C—H}) \qquad \text{(IV.34)}$$

$$\text{HC—C=C—CH:} \qquad {}^5J(\pi) \propto a(\dot{C}\text{—C—H}) \cdot a(\dot{C}\text{—C—H}) \qquad \text{(IV.35)}$$

Для ${}^4J(\pi)$ в *аллильной группе* типа HC=C—C—H знак получается отрицательным, поскольку $a(\dot{C}\text{—H}) = -65 \cdot 10^6$ Гц и $a(\dot{C}\text{—C—H}) = 150 \cos^2 \phi \cdot 10^6$ Гц. Кроме того, должна наблюдаться зависимость от торсионного угла ϕ;



Вследствие этого большие π-вклады в спин-спиновое взаимодействие обнаруживаются для конформаций с $\phi = 0°$ и $\phi = 180°$, а при $\phi = 90°$ и $\phi = 270°$ член $\cos^2 \phi$ обращается в нуль и π-вклад исчезает.

Для пропенов **59—61** были найдены значения ${}^4J$, которые экспериментально подтверждают обсуждавшиеся выше соотношения. Так, введение объемистой алкильной группы приводит

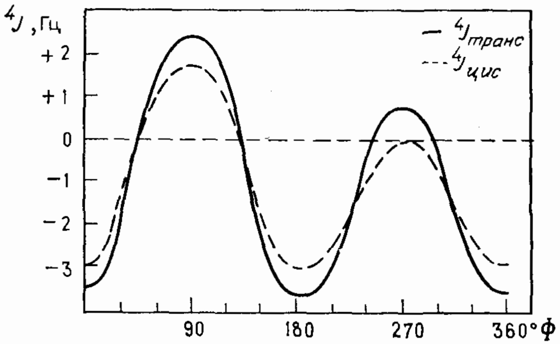
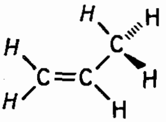


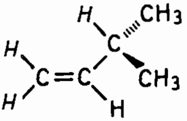
Рис. IV. 28. Конформационная зависимость аллильного спин-спинового взаимодействия (Стернхелл [10]).

к преобладанию конформации с ϕ, приблизительно равным 270°. Поэтому в ряду **59**—**61** π-вклад в аллильную константу падает и ^4J уменьшается. Эти результаты подтверждают также, что $^4J(\pi)$ имеет отрицательный знак. В циклических системах, например в лактоне **62**, часто наблюдаются очень большие значения ^4J, поскольку для них преобладают конформации с $\phi = 0°$ или $\phi = 180°$. С другой стороны, для конформаций с $\phi = 90°$ на основе этих данных и в соответствии с объяснением, приведенным в разд. 2.3.1, следует ожидать, что будет доминировать вклад $^4J(\sigma)$ и константа должна быть положительной. Действительно, в циклогексадиенах **63** значения ^4J составляют от +0,5 до +1,0 Гц. Тот же порядок величины имеет и положительная константа спин-спинового взаимодействия *мета*-протонов в производных бензола (**64**).



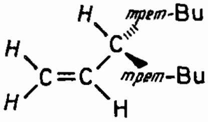
$^4J_{цис}$ −1,33
$^4J_{транс}$ −1,75

59



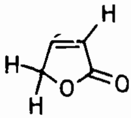
−1,17
−1,43

60



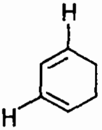
−0,10
−0,63

61



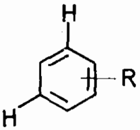
$|^4J|$ = 4,1 Гц

62



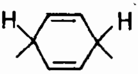
^4J = 0,5 - 1,1 Гц

63



^4J = 1 - 3 Гц

64



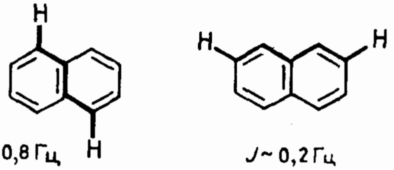
^5J = 5,5 - 11 Гц

65

На основании экспериментальных данных зависимость $^4J_{транс}$ как суммы вкладов $^4J(\sigma)$ и $^4J(\pi)$ в структурном фраг-

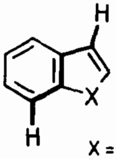
менте HC=C—CH от торсионного угла ϕ можно представить кривой, приведенной на рис. IV. 28. Аналогичный результат получается и для $^4J_{цис}$, но в этом случае для конформаций с $\phi = 90°$ нет большого положительного σ-вклада.

Для гомоаллильной константы $^5J_{HH}$, наблюдаемой в структурных фрагментах HC—C=C—CH, конформационная зависимость совершенно аналогична только что обсуждавшейся выше для ^4J. Однако, поскольку $^5J(\pi)$ имеет положительный знак (см. уравнение IV. 35), σ- и π-вклады в $^5J_{HH}$ складываются. В благоприятных случаях удается наблюдать очень большие значения ^5J, как в 1,4-дигидробензолах (**65**), где существуют два пути передачи спиновой информации. В противоположность этому в самом бензоле константа взаимодействия *пара*-протонов составляет только 0,69 Гц.



$J \sim 0,8$ Гц $\qquad J \sim 0,2$ Гц

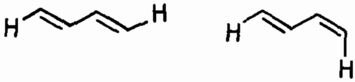
66



$J \sim 0,5-1,0$ Гц

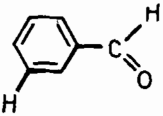
X = O, S, NH

67



$^5J_{транс, транс} = 1,30$ Гц $\qquad ^5J_{транс, цис} = 0,60$ Гц

68

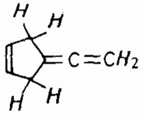


$J = 0,4$ Гц

69

Для ряда ненасыщенных систем обнаруживаются константы спин-спинового взаимодействия через пять или большее число связей, где взаимодействие вероятно, передается главным образом через σ-связи, которые находятся в этих соединениях в благоприятной конфигурации типа зигзаг (см. разд. 2.3.1). К числу таких относятся спин-спиновое взаимодействие между H_4 и H_8, а также соответственно H_2 и H_7 в нафталине (**66**) и аналогичные взаимодействия в гетероциклических системах типа (**67**). Большее значение $^5J_{транс, транс}$ в бутадиене-1,3 по сравнению с $^5J_{цис, транс}$ также можно отнести за счет дополнительного σ-вклада (**68**). Аналогично в случае бензальдегида было установлено, что только *мета*-протоны связаны спин-спиновым взаимодействием с альдегидными протонами (**69**), что опять указывает на значительность $^5J(\sigma)$. В противоположность этому в *полиацетиленах*, *алленах* и *кумуленах* дальнее спин-спиновое взаимодействие происходит почти исключитель-

Таблица IV. 15. Дальнее спин-спиновое взаимодействие в некоторых полиацетиленах и алленах

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}H$	−2,93	$(H_3C)_2C{=}C{=}CH_2$	3,0
$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	+2,7	$H_3C{-}CH{=}C{=}CHCl$	−5,8
$H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	+2,2	$H_3C{-}CH{=}C{=}CHCl$	+2,4
$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	−1,27		
$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	+1,3		4,58
$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$	+0,4		

но по π-механизму. Для аллена и бутатриена такое взаимодействие можно представить диаграммой, изображенной на рис. IV. 29. Как показывают примеры, собранные в табл. IV. 15, передача спин-спинового взаимодействия через π-систему очень эффективна. При увеличении числа связей константа взаимодействия уменьшается не очень значительно. Так, можно наблюдать взаимодействие даже через девять связей. Более того, замена концевого водорода в структуре $CH_3{-}(C{\equiv}C)_x{-}H$ на метильную группу, формально превращающая спин-спиновое взаимодействие аллильного типа в гомоаллильное, ведет только к смене знака константы, почти не меняя ее абсолютной величины. В действительности различия в знаках для примеров в

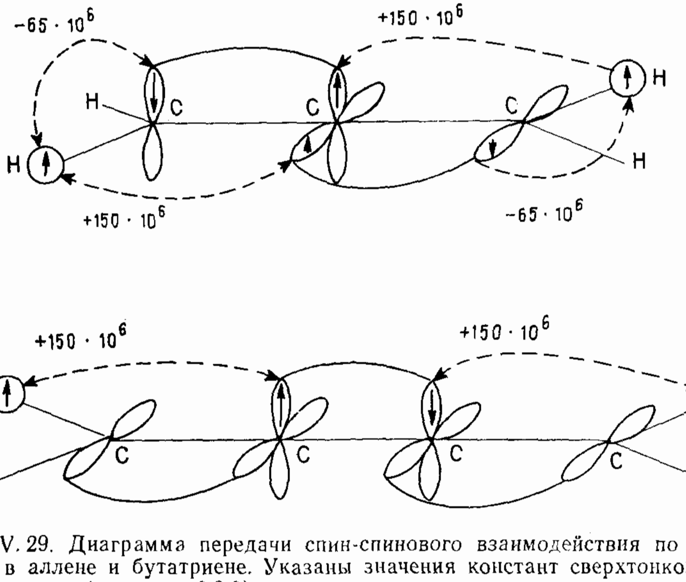


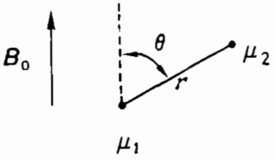
Рис. IV. 29. Диаграмма передачи спин-спинового взаимодействия по π-механизму в аллене и бутатриене. Указаны значения констант сверхтонкого взаимодействия a (см. разд. 2.3.2).

табл. IV. 15 не были подтверждены экспериментально, но их можно считать правильными на основе результатов, полученных для других систем, и теоретических расчетов.

2.4. Спин-спиновое взаимодействие через пространство

В заключение мы обсудим два механизма спин-спинового взаимодействия, которые играют лишь ограниченную роль или совсем не осуществляются в спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Первый представляет собой *прямое магнитное взаимодействие ядерных моментов через пространство*, уже упоминавшееся раньше (разд. 3, гл. I). Его также называют диполь-дипольным или просто *диполярным* спин-спиновым взаимодействием. Как показывает качественное рассмотрение, это взаимодействие ведет к расщеплеиию резонансного сигиала на величину ΔB:

$$\Delta B = 3\mu\,(3\cos^2\theta - 1)\,r^{-3}(\mu_0/4\pi) \quad \text{(IV. 36)}$$



где μ — магнитный момент протона, r — расстояние между двумя ядрами, а θ — угол между линией, соединяющей ядра, и направлением внешнего поля. Уравнение (IV. 36) применимо к системе двух изохронных протонов, такой, например, как в метиленхлориде. В растворе или в чистой жидкости угол θ меняется со временем, что обусловлено быстрым вращательным движением молекул. В результате член $3\cos^2\theta - 1$ обращается в нуль, следовательно, $\Delta B =$

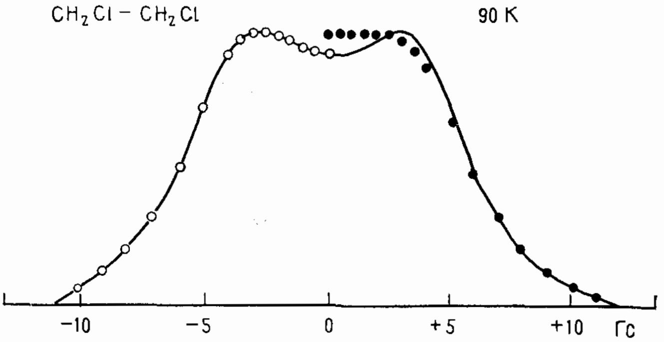


Рис. IV. 30. Спектр ЯМР ^{1}H твердого 1,2-дихлорэтана на частоте 29,5 МГц (Гутовский и сотр. [14]).

Диполярное спин-спиновое взаимодействие протонов метиленовых групп является доминирующим. Согласно расчету, на основе измеренного дублетного расщепления, равного 37,5 кГц, расстояние между протонами составляет 0,170 нм. Результаты теоретического расчета (светлые кружки) получены для этого расстояния. Они лучше согласуются с экспериментальной кривой, чем расчет для расстояния между протонами 0,172 нм (темные кружки).

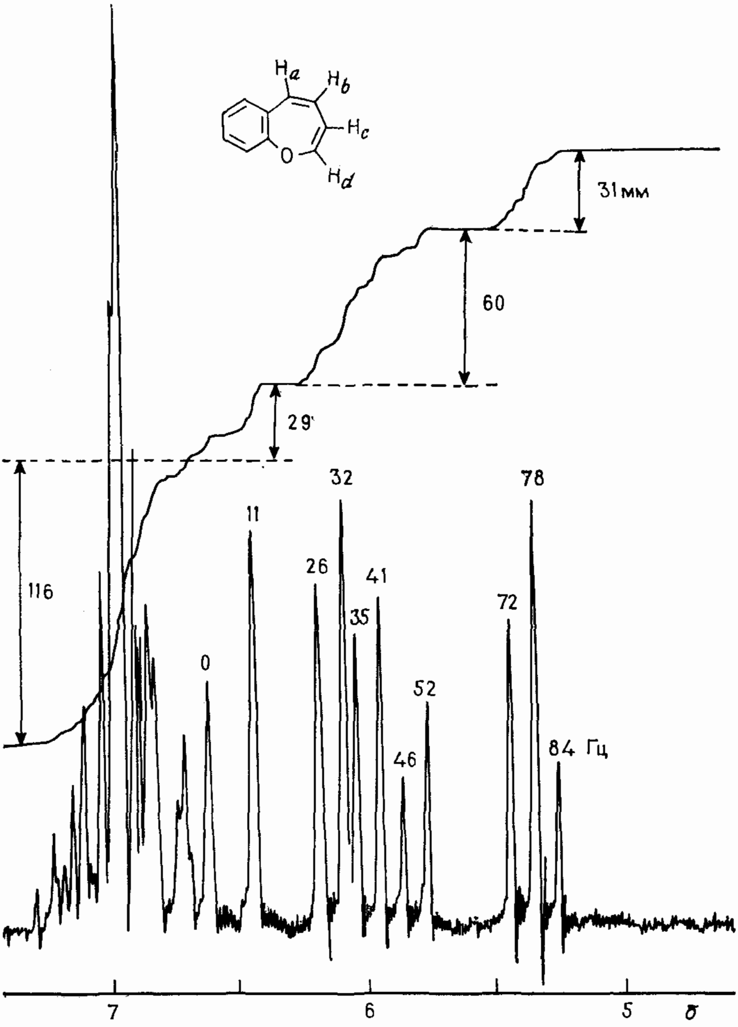


Рис. IV. 31. Спектр протонного магнитного резонанса 2,3-бензоксепина на частоте 60 МГц.

= 0 и не наблюдается расщепления линий за счет диполярного взаимодействия. Напротив, в твердом теле, где молекулы имеют *фиксированные* ориентации относительно направления внешнего поля B_0 и относительно друг друга, расщепление проявляется. Вследствие этого *спектры ЯМР твердых тел* совершенно не похожи на спектры жидкостей. В частности, ширины линий в них различаются на несколько порядков (рис. IV. 30). Из урав-

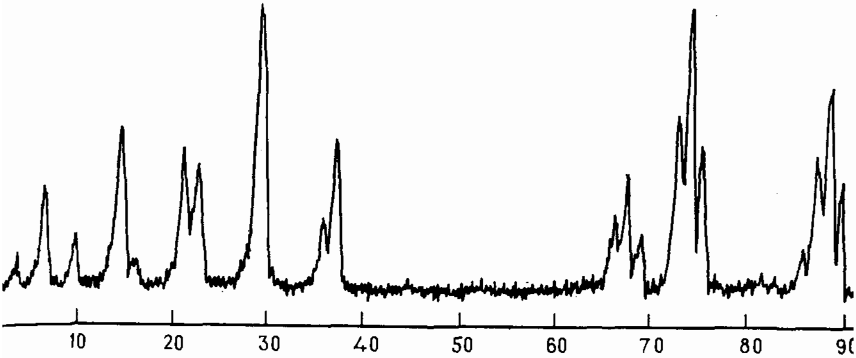
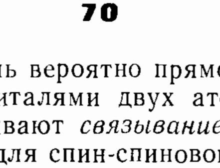


Рис. IV. 32. Олефиновая область спектра 6-хлор-1-триметилсилилгексена-1.

нения (IV. 36) следует, что из таких спектров можно определить расстояние между ядрами. Поэтому ЯМР твердых тел, который называют также *спектроскопией ЯМР широких линий*, образует ветвь физики твердого тела.

Второй механизм, который мы обсудим здесь, является видоизменением спин-спинового взаимодействия через электроны связей, детально рассмотренного в предыдущих разделах. Было обнаружено несколько случаев, когда из-за пространственного сжатия происходит несвязывающее взаимодействие орбиталей вандерваальсова типа. Тогда магнитная информация передается по «короткому проводу», где нет формальной связи. Так, в соединении **70** наблюдается спин-спиновое взаимодействие протонов H_a и H_b в 1,1 Гц. Эти протоны разделены шестью σ-связями в конфигурации, неблагоприятной для обычного дальнего спин-спинового взаимодействия. Поэтому очень вероятно прямое спин-спиновое взаимодействие между 1*s*-орбиталями двух атомов водорода. Этот механизм, который называют *связыванием через пространство*, имеет большое значение для спин-спинового взаимодействия между протоном и ядром фтора, а также между ядрами фтора (см. гл. X).



70

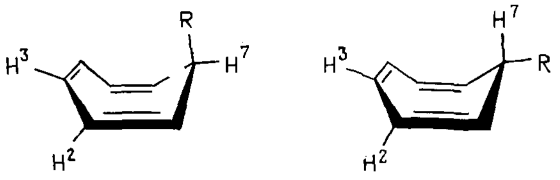
2.5. Таблицы констант спин-спинового взаимодействия в органических молекулах

Характеристические данные о спин-спиновом взаимодействии, так же как и о химических сдвигах, в различных классах органических соединений собраны в табл. XI. 2 (см. приложение).

Задача IV.5. На рис. IV.31 показан спектр протонного резонанса 2,3-бензоксепина. На основе данных интегрирования и характера расщепления проведите отнесение сигналов и определите значения констант спин-спинового взаимодействия для олефиновых протонов этой молекулы. Проверьте, является ли ваше отнесение однозначным. Как можно определить правильное отнесение?

Задача IV.6. Вид олефиновой области спектра 6-хлор-1-триметилсилилгексена-1 приведен на рис. IV.32. Найдите величину констант спин-спинового взаимодействия. Определите, принадлежит ли спектр *цис*-изомеру, *транс*-изомеру или их смеси. В последнем случае оцените соотношение изомеров.

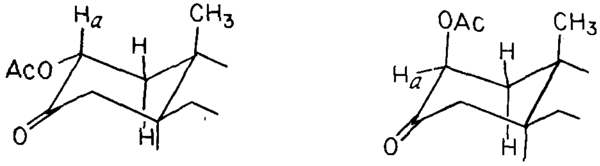
Задача IV.7. Циклогептатриены, монозамещенные в 7-положении, могут существовать в двух конформациях (**71а** и **71б**). Для 7-фенилциклогептатриена экспериментально показано, что аллильная константа $J_{2,7}$ отрицательна.



71а **71б**

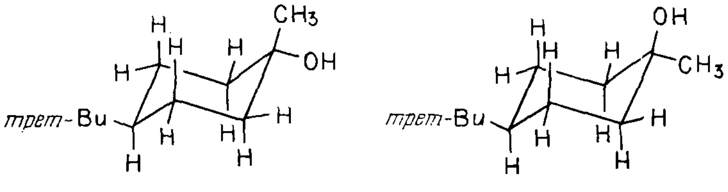
Какой из двух конформаций соответствует этот факт? В какой из конформаций можно ожидать, что будет экспериментально измеряемой гомоаллильная константа $J_{3,7}$?

Задача IV.8. Необходимо различить конформации 72 и 73 кольца А в ацетилированном стероиде. Сигнал протона H_a представляет собой дублет дублетов с расщеплением 13,1 и 6,6 Гц. Какой конформации соответствует этот вид сигнала?



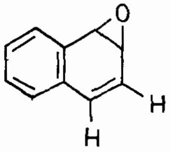
72 **73**

Задача IV.9. Ширины линий сигналов метильных групп в изомерных 1-метил-4-*трет*-бутилциклогексанолах 74 и 75 составляют 1,0—1,3 и 0,6—0,7 Гц соответственно. Объясните этот результат. Какое отнесение нужно сделать?

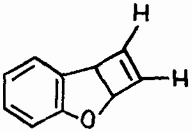


74 **75**

Задача IV. 10. Для неизвестного вещества предложены две структуры: **76** и **77**. Вицинальная константа олефиновых протонов составляет 2,8 Гц. Какая структура правильна?



76



77

Литература *

1. *Ham N. S., Mole T.* См. Б74, т. 4.
2. *Bremser W.*, Dissertation, Cologne, 1968.
3. *Paulsen H., Todt K.*, Chem. Ber., **100**, 3385 (1967); *Paulsen H., Todt K., Ripperger H.*, Chem. Ber., **101**, 3365 (1968).
4. *Pople J. A., Untch K. G.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4811 (1966).
5. *DeMare G. R., Martin J. S.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5033 (1966).
6. *Friederich H. F.*, Z. Naturforsch., **20b**, 1021 (1965).
7. Б15.
8. Б7.
9. *Pascual C., Meier J., Simon W.*, Helv. Chim. Acta, **48**, 164 (1969).
10. *Sternhell S.*, Quart. Rev., **23**, 236 (1969).
11. *Pawliczek J. B., Günther H.*, Tetrahedron, **26**, **1755** (1970).
12. *Pachler K. G. R.*, Tetrahedron, **27**, 187 (1971).
13. *Castellano S., Sun C.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4741 (1966).
14. *Gutowsky H. S., Kistiakowsky G. B., Pake G. E., Purcell E. M.*, J. Chem. Phys., **17**, 972 (1949).

Рекомендуемая литература

Учебники: Б3, Б4, Б7, Б14, Б53.

Обзорные статьи

а) *Sternhell S.*, Correlation of Interproton Spin, Spin Coupling Constants with Structure, Quart. Rev., **23**, 236 (1969).
б) *Bothner-By A. A.*, Geminal and Vicinal Proton-Proton Coupling Constants in Organic Compounds. См. Б72, т. 1.
в) *Cookson R. C., Crabb T. A., Frankel J. J., Hudec J.*, Geminal Coupling Constants in Methylene Groups, Tetrahedron, Supl. No. 7, 355 (1966).
г) *Sternhell S.*, Long-Range ^1H-^1H Spin, Spin Coupling in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Rev. Pure Appl. Chem., **14**, 15 (1964).
д) *Barfield M., Chakrabarti B.*, Long-range Proton Spin, Spin Coupling, Chem. Rev., **69**, 757 (1969).
е) *Hilton J., Sutcliffe L. H.*, The Through-space Mechanism in Spin-Spin Coupling. См. Б74, т. 10.
ж) *Kovalewski J.*, Calculation of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. См Б74, т. 11.

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

Глава V

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В гл. II мы ввели простые правила, которые позволяют непосредственно определить химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия по форме мультиплетов, наблюдающихся в спектрах ядерного магнитного резонанса. Уже отмечалось, что эти правила имеют ограниченную область применения, так как они описывают частные случаи на основе общей теории анализа спектров ЯМР при использовании ряда упрощающих предположений. Таким образом, необходимо рассмотреть полный формализм, и в этой главе мы детально разовьем общий подход к анализу спектров ЯМР. Во-первых, мы попытаемся изложить важнейшие принципы; далее мы рассмотрим индивидуальные типы спектров и в конце главы дадим ряд важных обобщений. Однако при этом мы ограничимся рассмотрением наиболее часто встречающихся спиновых систем, поскольку исчерпывающий анализ вопроса лежит вне рамок учебника.

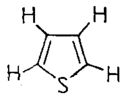
Центральная проблема, обсуждаемая в настоящей главе, формулируется следующим образом: как можно получить спектральные параметры — химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия — из спектров ядерного магнитного резонанса? Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо знать принципы расчета спектров ЯМР высокого разрешения. Поэтому вначале мы ответим на вопрос: каким образом можно определить частоты и интенсивности линий спектра, если известен набор химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия? Итак, прежде чем рассмотреть *анализ* спектров, нам необходимо понять, как происходит *синтез* спектров.

1. НОМЕНКЛАТУРА СПИНОВЫХ СИСТЕМ

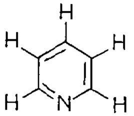
Введем вначале классификацию различных спиновых систем. Термин «спиновая система» используется для обозначения группы ядер, характеризующейся не более чем n резонансными частотами ν_i и $n(n-1)/2$ константами спин-спинового взаимодействия J_{ij}. Предполагается, что какие-либо спин-спиновые взаимодействия этой группы с любыми другими группами ядер отсутствуют. Ядра с одинаковыми химическими сдвигами обозначаются одной и той же прописной буквой; число таких ядер в группе указывается в нижнем индексе. Таким образом, например, протоны метильной группы образуют систему A_3, а протоны этильной группы — систему A_3B_2. Относительные химические сдвиги различных ядер в спиновой системе обозначаются положениями соответствующих букв в алфавите. Для группы

CH_2CF_3 используется обозначение A_3X_2, указывающее на значительное различие химических сдвигов протонов и ядер фтора. Магнитно неэквивалентные ядра, такие, например, как два протона и два фтора в 1,1-дифторэтилене (разд. 2.3.1 гл. II) или две пары протонов в 1,2-дихлорбензоле, обозначаются с помощью верхних штриховых индексов. Эти две спиновые системы обозначаются как AA′XX′ и AA′BB′ соответственно. При этом последовательность резонансных частот в направлении возрастания напряженности магнитного поля должна по возможности соответствовать последовательности букв алфавита.

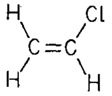
Задача V. 1. Определите спектральный тип протонов в соединениях *а* — *н*.



а



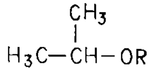
б



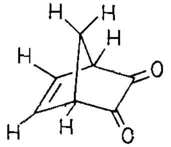
в

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}H$

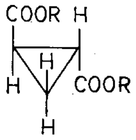
г



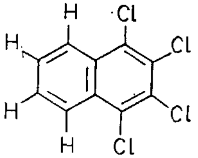
д



е



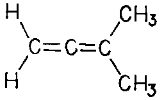
ж



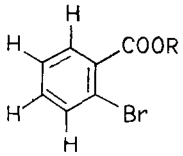
з

$H_3C{-}CH_2{-}SH$

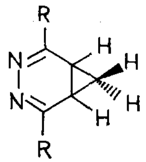
и



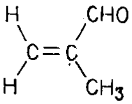
к



л



м



н

2. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ

Наличие у ядер спина не может быть объяснено с помощью классической механики; проблема расчета спектров ядерного магнитного резонанса может быть решена только с помощью квантовой механики. В этой главе мы введем необходимые принципы и методы квантовой механики, причем сделаем это без доказательств, поскольку, с одной стороны, мы не можем предполагать, что читатель детально знаком с теорией, но, с другой стороны, хотели бы дать как можно более полное представление о формализме. Впрочем, наш подход имеет и то обоснование, что квантовая механика исходит из постулатов, которые не

могут быть ни доказаны, ни строго математически выведены, а основаны на экспериментальных наблюдениях. Читатели, знакомые с методом молекулярных орбиталей (метод Хюккеля), быстро обнаружат, что математический формализм, используемый в методе Хюккеля для расчета собственных значений и волновых функций электронов, аналогичен тому, который используется в данной главе. Существует много интересных параллелей у обоих подходов, и сравнение их чрезвычайно плодотворно.

Тот факт, что мы можем наблюдать спектр ядерного магнитного резонанса с отдельными разрешенными линиями, показывает, что энергия спиновой системы в магнитном поле *квантуется*. Совершенно аналогично индивидуальному спину спиновая система как целое может находиться только в определенных состояниях, называемых *стационарными или собственными состояниями*. Энергия этих состояний, или *собственные значения*, определяются взаимодействием между ядрами и внешним магнитным полем B_0, а также спин-спиновым взаимодействием ядер между собой. Каждое состояние характеризуется *волновой*, или *собственной*, *функцией* Ψ.

Частоты ЯМР-сигналов f_{pq} соответствуют разностям энергий стационарных состояний спиновой системы. Расчет этих частот предполагает знание собственных значений E_p и E_q:

$$f_{pq} = (1/h)(E_q - E_p) \qquad \text{(V.1)}$$

Для расчета относительных интенсивностей сигналов, как это будет видно впоследствии, также надо знать волновые функции Ψ.

2.1. Уравнение Шредингера

Мы постулируем, что в микромире связь между энергией частицы и ее волновой функцией Ψ описывается *уравнением Шредингера*. В простейшей, не зависящей от времени форме это уравнение записывается в виде так называемого уравнения для *собственных значений:*

$$\mathscr{H}\Psi = E\Psi \qquad \text{(V.2)}$$

где $\mathscr{H}$ — оператор Гамильтона. Действие этого оператора на собственную функцию Ψ приводит к произведению собственного значения на собственную функцию. Уравнение (V.2) позволяет рассчитать энергии стационарных состояний одной или нескольких частиц, например электронов в молекуле или магнитных ядер спиновой системы, если только известны гамильтониан и собственные функции. Так как энергия может быть определена экспериментально, то величину E называют *наблюдаемой*, соответствующей данному гамильтониану.

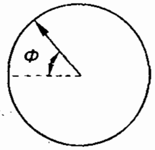
Понятие *оператор,* используемое нами в дальнейшем, требует краткого пояснения. Прежде всего операторы — это ни что иное, как инструкции. Символ $\mathcal{H}\Psi$ означает только, что действие, описываемое оператором Гамильтона (и пока еще нами не объясненное), будет относиться к функции Ψ. В этом смысле символы «квадратный корень» или «интегрирование» также представляют собой операторы, поскольку они предписывают выполнение определенных операций над заданными функциями. Так, если предстоит продифференцировать некую функцию по x, то используется оператор дифференцирования d/dx. Из этих примеров видно, что операторы всегда записываются слева от функции, к которой они применяются. Таким образом, перестановка $\mathcal{H}\Psi \rightarrow \Psi\mathcal{H}$ недопустима.

Центральная проблема теории химической связи заключается в решении задачи о движении электрона в потенциальном поле ядер и других электронов молекулы. В этом случае используется хорошо известная форма оператора Гамильтона (V. 3). В этом уравнении используется *оператор Лапласа* для кинетической энергии и оператор $\hat{V}$ — для потенциальной энергии:

$$\mathcal{H} = (-h^2/8\pi^2 m)(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) + \hat{V} \qquad (V.3)$$

Трудности решения проблемы химической связи, согласно уравнению (V. 3), определяются главным образом сложной формой гамильтониана, так как энергия является функцией координат всех электронов. При использовании модели — электрон на круговой орбите, которую мы применяли в гл. IV, эти трудности сильно уменьшаются. Поэтому представляется целесообразным показать на этом примере, как решается уравнение (V. 2).

Поскольку движение электрона сведено к круговому движению по орбите радиуса r, то можно использовать угол ϕ, обра-



зованный радиус-вектором с произвольным направлением, в качестве единственной переменной, характеризующей положение частицы. Далее, потенциальная энергия должна равняться нулю, так что гамильтониан, записанный в полярных координатах (см. приложение гл.XI, разд. 3) примет следующий вид:

$$\mathcal{H} = (-h^2/8\pi^2 m r^2)(\partial^2/\partial \phi^2) \qquad (V.4)$$

Волновая природа электрона позволяет предположить, что в качестве собственной функции могут быть использованы синус-

или косинус-функции. Допустим, что в качестве пробной функции взята функция $\Psi = N \sin q\phi$; тогда уравнение (V. 2) при подстановке (V. 4) приводит к выражению

$$(-h^2/8\pi^2 mr^2)(\partial^2/\partial\phi^2)(N \sin q\phi) = EN \sin q\phi \qquad (V.5)$$

которое после выполнения операции дифференцирования приводит к

$$(h^2/8\pi^2 mr^2) N \sin q\phi q^2 = EN \sin q\phi \qquad (V.6)$$

Отсюда следует

$$E = (h^2/2mL^2) q^2 \qquad (V.7)$$

где использована подстановка $L = 2\pi r$ (L — длина окружности). Условие квантования $q = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n$ следует из требования, что собственная функция должна быть однозначной для всех значений ϕ. Для движения электрона по окружности должно выполняться условие $\Psi(\phi) = \Psi(2\pi + \phi)$. Собственные значения E_0, E_1, E_2 и т. д. соответствуют энергиям, приведенным в гл. IV. Далее рассмотрим квадрат собственной функции Ψ_q, который равен вероятности нахождения электрона в определенной точке окружности, так что

$$\int_0^{2\pi} N^2 \sin^2 q\phi \, d\phi = 1 \qquad (V.8)$$

Нормировочный множитель N равен $1/\sqrt{\pi}$, так как $\int_0^{2\pi} \sin^2 q\phi \, d\phi = \pi$. Таким образом, собственная функция имеет вид

$$\Psi_q = \sqrt{1/\pi} \sin q\phi, \text{ где } q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm n \qquad (V.9)$$

Задача V. 2. Используя уравнение (V. 2), гамильтониан в виде (V. 3) и пробную функцию $\Psi = N \sin ax$, рассчитайте собственные значения и собственные функции электрона, находящегося в одномерном ящике длины L с потенциалом $V = 0$

---

3. ОПЕРАТОР ГАМИЛЬТОНА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Теперь нам предстоит использовать уравнение Шредингера для решения интересующей нас проблемы — определения энергетических уровней спиновой системы в магнитном поле. Используемый в данном случае феноменологически построенный гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}^{(0)} + \mathscr{H}^{(1)} = \sum_i \nu_i \hat{I}_z^{(i)} + \sum_{i<j}\sum J_{ij} \hat{I}(i)\hat{I}(j) \qquad (V.10)$$

где первый член $-\mathcal{H}^{(0)}$ — соответствует взаимодействию ядер с внешним полем B_0, а второй член $-\mathcal{H}^{(1)}$ — отвечает энергии спин-спинового взаимодействия. Соответственно $\mathcal{H}^{(0)}$ содержит частоты резонанса ν_i, а $\mathcal{H}^{(1)}$ — константы спин-спинового взаимодействия J_{ij}. Таким образом, $\mathcal{H}^{(1)}$ в точности соответствует уравнению (II. 10), введенному ранее для энергии спин-спинового взаимодействия, а член $\mathcal{H}^{(0)}$ становится понятным на основе соображений, приведенных в гл. I. Там было дано соотношение $E = -\mu_z B_0$ для потенциальной энергии ядра в магнитном поле. Из уравнения (I. 5) и условия резонанса (I. 10) следует, что $E = \nu_i \hat{I}_z(i)$*. Если поделить зеемановскую энергию на постоянную Планка h, то энергия, как и в случае спин-спинового взаимодействия, будет выражаться в герцах. Таким образом, множитель $1/h$ в уравнении (V. 1) исчезает.

Если теперь вернуться к волновым функциям, то оказывается, что можно использовать введенные ранее функции α и β в качестве функций, соответствующих антипараллельной и параллельной ориентациям ядерного магнитного момента относительно внешнего магнитного поля. Ниже мы обсудим важнейшие свойства этих функций.

Гамильтониан (V. 10) содержит дополнительные операторы, а именно спиновые операторы $\hat{I}_z$ и $\hat{I}$. Свойства этих операторов постулируются в форме правил действия на волновые функции α и β:

$$\begin{array}{lll} \hat{I}_x\alpha = (1/2)\beta & \hat{I}_y\alpha = i(1/2)\beta & \hat{I}_z\alpha = (1/2)\alpha \\ \hat{I}_x\beta = (1/2)\alpha & \hat{I}_y\beta = -i(1/2)\alpha & \hat{I}_z\beta = -(1/2)\beta \end{array} \qquad (V.11)$$

Вектор $\hat{I}$ определяется своими компонентами $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$ и $\hat{I}_z$. Заметим, что соотношения (V. 11) для оператора $\hat{I}_z$ могут быть интерпретированы как уравнения для собственных значений, так как функции α и β являются собственными с собственными значениями $+1/2$ и $-1/2$ соответственно. Иными словами, магнитные квантовые числа m_I, введенные в гл. I, являются собственными значениями оператора $\hat{I}_z$.

В отношении волновых функций мы также введем дополнительно условия *ортогональности* и *нормировки*. В этом случае

$$\int \alpha\alpha\, dv = \int \beta\beta\, dv = 1 \qquad (V.12а)$$

и
$$\int \alpha\beta\, dv = \int \beta\alpha\, dv = 0 \qquad (V.12б)$$

где интегрирование проводится по всему пространству.

---

* B_0, по предположению, направлено вдоль отрицательной z-оси системы координат, так что значение E положительно.

Очевидный смысл этих условий заключается в том, что индивидуальное ядро может существовать только в α- или β-состояниях и что вероятность существования в каком-либо из двух состояний равна единице.

4. РАСЧЕТЫ СПЕКТРОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМ

Теперь мы в принципе готовы рассчитывать собственные значения для любых спиновых систем с помощью уравнения (V. 2), правил, сформулированных в уравнениях (V. 11), и свойств волновых функций α и β, определенных уравнениями (V. 12). Важно, впрочем, подчеркнуть, что с помощью развитого выше формализма могут быть определены только относительные энергии собственных состояний спиновой системы. Мы практически устранили вопрос об абсолютных энергиях, введя резонансные частоты ν_i и константы спин-спинового взаимодействия J_{ij} как феноменологические параметры. Эта процедура обходит значительно более серьезные трудности абсолютного расчета спектральных параметров, при котором возникают те же затруднения, как и при точном решении проблемы химической связи, так как, прежде чем вычислять константы экранирования в магнитном поле и константы спин-спинового взаимодействия, следует решить уравнение Шредингера для невозмущенных молекул. Однако знание относительных энергий собственных состояний системы — это все, что необходимо в спектроскопии ЯМР, так как спектральные частоты зависят только от разности энергий собственных состояний. Далее мы проведем расчет для некоторых простых спиновых систем с использованием основ, развитых выше, и по ходу изложения будем вводить дополнительные важные правила.

4.1. Стационарные состояния изолированного ядра A

Этот тривиальный случай рассматривается здесь только для полноты анализа. В данном случае $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)}$, и из уравнений (V. 2) и (V. 11) следует, что энергия стационарного состояния α определяется соотношениями

$$\mathcal{H}^{(0)}\alpha(\text{A}) = E_{+1/2}\alpha(\text{A}), \qquad \nu_\text{A}\hat{I}_z(\text{A})\alpha(\text{A}) =$$
$$= E_{+1/2}\alpha(\text{A}), \ \ \nu_\text{A}(1/2)\alpha(\text{A}) = E_{+1/2}\alpha(\text{A}), \ \ E_{+1/2} = (1/2)\nu_\text{A}$$

Аналогично $E_{-1/2} = -(1/2)\nu_\text{A}$ и частота перехода ядра A из состояния $E_{-1/2}$ в состояние $E_{1/2}$ равна ν_A.

4.2. Два ядра, не связанные спин-спиновым взаимодействием ($J_{ij} = 0$). Правила отбора

Рассматриваемая система состоит из двух ядер A и B, каждое из которых характеризуется волновыми функциями α и β. Для того чтобы описать стационарные состояния такой системы, используются четыре мультипликативные функции, характеризующиеся определенными значениями m_T суммы магнитных квантовых чисел $m_I(A)$ и $m_I(B)$, или *суммарным спином*, введенным в разд. 2.1 гл. II:

(1) $\phi_1 = \alpha(A)\alpha(B)$ $m_T = +1$ (3) $\phi_3 = \beta(A)\alpha(B)$ $m_T = 0$

(2) $\phi_2 = \alpha(A)\beta(B)$ $m_T = 0$ (4) $\phi_4 = \beta(A)\beta(B)$ $m_T = -1$

Использование мультипликативных функций можно пояснить следующим образом. Гамильтонианы индивидуальных ядер могут быть записаны как $\mathscr{H}_A$ и $\mathscr{H}_B$ соответственно. Так что для системы из двух ядер $\mathscr{H} = \mathscr{H}_A + \mathscr{H}_B$; для энергии имеем $E = E_A + E_B$. Возьмем теперь мультипликативную функцию ϕ_1, такую, чтобы левая часть уравнения Шредингера оказалась равной $\mathscr{H}\alpha(A)\alpha(B) = \mathscr{H}_A\alpha(A)\alpha(B) + \mathscr{H}_B\alpha(A)\alpha(B)$. Поскольку взаимодействия между ядрами отсутствуют, то мы можем рассматривать волновую функцию $\alpha(B)$ как константу по отношению к операции $\mathscr{H}_A\alpha(A)\alpha(B)$. Поступая аналогично с операцией $\mathscr{H}_B\alpha(A)\alpha(B)$, находим, что $\mathscr{H}_A\alpha(A) = E_A\alpha(A)$ и $\mathscr{H}_B\alpha(B) = E_B\alpha(B)$:

$$\mathscr{H}\alpha(A)\alpha(B) = E_A\alpha(A)\alpha(B) + E_B\alpha(A)\alpha(B) =$$
$$= (E_A + E_B)\alpha(A)\alpha(B) = E\alpha(A)\alpha(B)$$

Таким образом, мультипликативная функция ϕ_1 удовлетворяет уравнению Шредингера $\mathscr{H}\phi_1 = E\phi_1$. Используя уравнение (V. 2) и мультипликативные функции ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 и ϕ_4, мы можем теперь рассчитать энергии четырех спиновых состояний двухспиновой системы. Поскольку взаимодействие спинов отсутствует, $\mathscr{H} = \mathscr{H}^{(0)}$ и

$$[\nu_A\hat{I}_z(A) + \nu_B\hat{I}_z(B)]\,\alpha(A)\alpha(B) = E_1\alpha(A)\alpha(B)$$
$$[(1/2)\nu_A + (1/2)\nu_B]\,\alpha(A)\alpha(B) = E_1\alpha(A)\alpha(B)$$
$$E_1 = (1/2)(\nu_A + \nu_B)$$

При выполнении расчетов следует помнить, что оператор $\hat{I}_z(A)$ применяется только к волновым функциям ядра A. Соответственно оператор $\hat{I}_z(B)$ действует только на функцию $\alpha(B)$. Аналогично получим

$$E_2 = (1/2)(\nu_A - \nu_B), \qquad E_3 = (-1/2)(\nu_A - \nu_B),$$
$$E_4 = (-1/2)(\nu_A + \nu_B)$$

Таблица V. 1. Собственные значения, собственные функции, энергии переходов и вероятности переходов в двухспиновых системах A_2, AB и AX

Собственные функции				Собственные значения	Переходы	Энергии переходов	Относительные интенсивности
(А) Тип AB; $J_{AB} = 0$							
	m_T						
(1)	+1	$\alpha\alpha$		$(1/2)(\nu_A + \nu_B)$	(3) → (1) (A)	ν_A	1
(2)	0	$\alpha\beta$		$(1/2)(\nu_A - \nu_B)$	(4) → (2) (A)	ν_A	1
(3)	0	$\beta\alpha$		$(-1/2)(\nu_A - \nu_B)$	(2) → (1) (B)	ν_B	1
(4)	−1	$\beta\beta$		$(-1/2)(\nu_A + \nu_B)$	(4) → (3) (B)	ν_B	1
(Б) Тип A_2; $J = 0$							
	m_T						
(1)	+1	$\alpha\alpha$		ν_A	(3) → (1) (A)	ν_A	1
(2)	0	$\alpha\beta$		0	(4) → (2) (A)	ν_A	1
(3)	0	$\beta\alpha$		0	(2) → (1) (A)	ν_A	1
(4)	−1	$\beta\beta$		$-\nu_A$	(4) → (3) (A)	ν_A	1
(В) Тип A_2, $J > 0$							
	m_T						
(1)	+1	$\alpha\alpha$	s_{+1}	$\nu_A + \frac{1}{4}J$	$a_0 \rightarrow s_{+1}$ (A)	$\nu_A + J$	0
(2)	0	$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	s_0	$+\frac{1}{4}J$	$s_{-1} \rightarrow s_0$ (A)	ν_A	2

(3)	0	$(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	a_0	$-\frac{3}{4}J$	$s_0 \rightarrow s_{+1}$ (A)	ν_A	2
(4)	−1	ββ	s_{-1}	$-\nu_A + \frac{1}{4}J$	$s_{-1} \rightarrow a_0$ (A)	$\nu_A - J$	0

(Г) Тип AB; $J_{AB} > 0$

	m_T					
(1)	+1	αα	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}J_{AB}$	(3) → (1) (A) f_1	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{2}J_{AB} + C$	$1 - \sin 2\theta$
(2)	0	$\cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha)$	$-\frac{1}{4}J_{AB} + C$	(4) → (3) (A) f_2	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{2}J_{AB} + C$	$1 + \sin 2\theta$
(3)	0	$-\sin\theta(\alpha\beta) + \cos\theta(\beta\alpha)$	$-\frac{1}{4}J_{AB} - C$	(2) → (1) (B) f_3	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{2}J_{AB} - C$	$1 + \sin 2\theta$
(4)	−1	ββ	$-\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}J_{AB}$	(4) → (3) (B) f_4	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{2}J_{AB} - C$	$1 - \sin 2\theta$

(Д) Тип AX; $J_{AX} > 0$

	m_T					
(1)	+1	αα	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_X) + \frac{1}{4}J_{AX}$	(3) → (1) (A)	$\nu_A + \frac{1}{2}J_{AX}$	1
(2)	0	αβ	$\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_X) - \frac{1}{4}J_{AX}$	(4) → (2) (A)	$\nu_A - \frac{1}{2}J_{AX}$	1
(3)	0	βα	$-\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_X) - \frac{1}{4}J_{AX}$	(2) → (1) (X)	$\nu_X + \frac{1}{2}J_{AX}$	1
(4)	−1	ββ	$-\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_X) + \frac{1}{4}J_{AX}$	(4) → (3) (X)	$\nu_X - \frac{1}{2}J_{AX}$	1

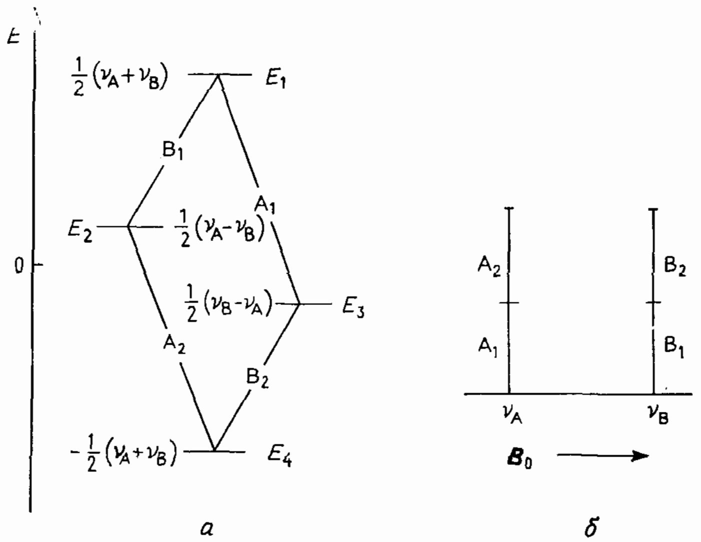


Рис. V. 1. Диаграмма энергетических уровней и спектр системы АВ с константой спин-спинового взаимодействия $J_{AB} = 0$.
а — диаграмма энергетических уровней; *б* — спектр.

Итак, диаграмма энергетических уровней двухспиновой системы без спин-спинового взаимодействия имеет вид, приведенный на рис. V. 1. Частоты переходов соответствуют разностям собственных значений, и спектр состоит из двух линий с частотами ν_A и ν_B.

Переход (3) → (2) не учитывается, так как в соответствии с *правилами отбора* допустимы только такие переходы, для которых суммарный спин волновой функции изменяется на единицу ($\Delta m_T = \pm 1$). Это соответствует разумному допущению о том, что один квант может изменить ориентацию лишь *одного* ядра. В табл. V. 1(A) приведены результаты анализа системы АВ без спин-спинового взаимодействия. Расчет относительных интенсивностей отдельных переходов рассмотрен в разд. 4.3.2.

Задача V. 3. Образуйте мультипликативные функции трехспиновой системы и рассчитайте собственные значения для случая, когда спин-спиновые взаимодействия между ядрами отсутствуют.

Для расчета собственных значений в рассматриваемых выше примерах мы могли непосредственно воспользоваться уравнением Шредингера (V. 2). Это можно было сделать, так как нам уже были известны собственные функции соответствующих систем в форме функций α и β или $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$. Однако это не всегда так. Напротив, в дальнейшем мы будем, как правило,

иметь дело с проблемой расчета энергии спиновых систем с помощью пробных функций, отличающихся от истинных собственных функций. Энергия спиновой системы может быть вычислена с использованием пробных или приближенных функций с помощью соотношения

$$E = \int \Psi \mathscr{H} \Psi \, dv \Big/ \int \Psi^2 \, dv = \langle \Psi | \mathscr{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \qquad (V.13)$$

Соотношение (V. 13) следует из уравнения (V. 2) после умножения на Ψ и последующего интегрирования. В (V. 13) используются обозначения интегралов, введенные Дираком.

4.3. Два ядра, связанные спин-спиновым взаимодействием ($J_{ij} \neq 0$)

4.3.1. Случай системы A_2 и вариационный метод. Теперь мы введем спин-спиновое взаимодействие между ядрами в качестве дополнительного взаимодействия; при этом для расчета собственных значений должен быть использован полный гамильтониан (V. 10). Прежде всего следует определить, не являются ли мультипликативные функции $\phi_1 - \phi_4$ подходящими для описания стационарных состояний, т. е. не являются ли они собственными.

Сначала рассмотрим двухспиновую систему, в которой ядра имеют одинаковые резонансные частоты ($\nu_A = \nu_B$) и которая классифицируется как система A_2. Очевидно, что в данном случае нельзя распознать частицы A(1) и A(2), а мультипликативные функции $\alpha(1)\beta(2)$ или $\beta(1)\alpha(2)$ уже не относятся к каким-либо дискретным состояниям (2) и (3). В этом случае говорят, что состояния (2) и (3) смешиваются. Поэтому необходимо найти новые волновые функции для этих состояний. Заметим, впрочем, что функции ϕ_1 и ϕ_4 подходят для состояний (1) и (4), поскольку $\alpha(1)\alpha(2)$ и $\alpha(2)\alpha(1)$, а также $\beta(1)\beta(2)$ и $\beta(2)\beta(1)$, очевидно, попарно идентичны.

Какие же волновые функции следует избрать для состояний (2) и (3)? Для решения такого рода задач в квантовой механике используется *вариационный метод*. Волновая функция соответствующих состояний сначала аппроксимируется как *линейная комбинация*. Искомые состояния должны обладать некоторыми свойствами мультипликативных функций ϕ_2 и ϕ_3, и, следовательно, они могут быть представлены выражением *

$$\Psi_{2,3} = c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha) \qquad (V.14)$$

Эта пробная функция предполагает расчет энергии не по уравнению (V. 2), как это делалось ранее, а по уравнению (V. 13).

---

* Здесь и далее индексы при функциях α и β будут опускаться в целях упрощения формул. Подразумевается, что последовательность ядер всегда одна и та же: а именно (1), (2), (3) ... (n).

Вариационная теорема утверждает, что энергия ε, полученная таким способом, не может быть меньше истинного значения и будет равна истинному значению только в том случае, если пробная и истинная функции будут идентичны. Таким образом, лучшее решение получается, когда энергия системы минимальна. Так как до сих пор мы не определили коэффициентов c_2 и c_3 в функции (V. 14), мы можем выдвинуть в качестве условий получения наилучшего решения следующее требование: $\partial\varepsilon/\partial c_2 = \partial\varepsilon/\partial c_3 = 0$. Другими словами, лучшее решение получается в том случае, когда вариация коэффициентов c_2 и c_3 уже не приводит к понижению энергии. Подставив (V. 14) в (V. 13) и выполнив соответствующие операции, получим

$$\varepsilon = \frac{\langle [c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha)] \mid \mathscr{H} \mid [c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha)] \rangle}{\langle [c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha)] \mid [c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha)] \rangle} =$$

$$= \frac{c_2^2\langle\alpha\beta \mid \mathscr{H} \mid \alpha\beta\rangle + c_2c_3\langle\alpha\beta \mid \mathscr{H} \mid \beta\alpha\rangle + c_3c_2\langle\beta\alpha \mid \mathscr{H} \mid \alpha\beta\rangle + c_3^2\langle\beta\alpha \mid \mathscr{H} \mid \beta\alpha\rangle}{c_2^2\langle\alpha\beta \mid \alpha\beta\rangle + c_2c_3\langle\alpha\beta \mid \beta\alpha\rangle + c_3c_2\langle\beta\alpha \mid \alpha\beta\rangle + c_3^2\langle\beta\alpha \mid \beta\alpha\rangle}$$

Чтобы упростить выражение, мы используем следующие сокращения:

$$H_{22} = \langle\alpha\beta \mid \mathscr{H} \mid \alpha\beta\rangle \qquad H_{23} = \langle\alpha\beta \mid \mathscr{H} \mid \beta\alpha\rangle$$

$$H_{33} = \langle\beta\alpha \mid \mathscr{H} \mid \beta\alpha\rangle \qquad H_{32} = \langle\beta\alpha \mid \mathscr{H} \mid \alpha\beta\rangle$$

Применяя уравнение (V. 12) и условие идентичности $H_{32} = H_{23}$, в конце концов получим $\varepsilon = (c_2^2H_{22} + 2c_2c_3H_{23} + c_3^2H_{33})/(c_2^2 + c_3^2) = u/v$. Учитывая введенный выше критерий наилучшего решения, следует провести частное дифференцирование по c_2 и c_3. По правилу дифференцирования дробных выражений имеем $\partial\varepsilon/\partial c_2 = (1/v)\,[\partial u/\partial c_2 - (u/v)\,\partial v/\partial c_2]$. Поскольку u/v равно ε, то

$$\partial\varepsilon/\partial c_2 = (1/v)\,(\partial u/\partial c_2 - \varepsilon\partial v/\partial c_2) =$$

$$= [1/(c_2^2 + c_3^2)]\,(2c_2H_{22} + 2c_3H_{23} - \varepsilon 2c_2)$$

Для того чтобы минимизировать ε относительно c_2, приравниваем $\partial\varepsilon/\partial c_2$ к нулю. Это возможно только в том случае, когда последняя величина, заключенная в скобки, равна нулю; отсюда находим

$$c_2(H_{22} - \varepsilon) + c_3H_{23} = 0 \qquad \text{(V. 15)}$$

Аналогично расчет $\partial\varepsilon/\partial c_3$ (при $H_{32} = H_{23}$) дает

$$c_2H_{32} + c_3(H_{33} - \varepsilon) = 0 \qquad \text{(V. 16)}$$

Уравнения (V. 15) и (V. 16), полученные таким образом, называются *системой однородных линейных уравнений* с неизвестными коэффициентами c_2 и c_3. Они также называются *секулярными уравнениями*. Согласно одной из теорем алгебры, система

уравнений этого типа обладает нетривиальными (т. е. ненулевыми) решениями для коэффициентов, только если детерминант системы, называемый *секулярным детерминантом*, равен нулю. В нашем случае это дает

$$\begin{vmatrix} H_{22}-\varepsilon & H_{23} \\ H_{32} & H_{33}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(V. 17)}$$

При решении этого детерминанта второго порядка получается квадратное уравнение, откуда определяется энергия ε.

Для того чтобы провести расчет, мы должны вначале ввести элементы H_{23}, H_{32}, H_{22} и H_{33} в уравнение (V. 17). Используя гамильтониан (V. 10), получим

$$H_{22} = \langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}\,|\,\alpha\beta\rangle = \langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(0)}\,|\,\alpha\beta\rangle + \langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(1)}\,|\,\alpha\beta\rangle$$

Рассматривая отдельно члены этого уравнения, получим

$$\langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(0)}\,|\,\alpha\beta\rangle = \langle\alpha\beta\,|\,\nu_A\hat{I}_z(1) + \nu_A\hat{I}_z(2)\,|\,\alpha\beta\rangle =$$
$$= \langle\alpha\beta\,|\left(\frac{1}{2}\nu_A - \frac{1}{2}\nu_A\right)\alpha\beta\rangle = 0$$

$$\langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(1)}\,|\,\alpha\beta\rangle = \langle\alpha\beta\,|\,J\hat{I}(1)\,\hat{I}(2)\,|\,\alpha\beta\rangle =$$
$$= J\langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_x\hat{I}_x + \hat{I}_y\hat{I}_y + \hat{I}_z\hat{I}_z\,|\,\alpha\beta\rangle^* =$$
$$= J\left(\langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_x\hat{I}_x\,|\,\alpha\beta\rangle + \langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_y\hat{I}_y\,|\,\alpha\beta\rangle + \langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_z\hat{I}_z\,|\,\alpha\beta\rangle\right) =$$
$$= J\left(\frac{1}{4}\langle\alpha\beta\,|\,\beta\alpha\rangle + \frac{1}{4}\langle\alpha\beta\,|\,\beta\alpha\rangle - \frac{1}{4}\langle\alpha\beta\,|\,\alpha\beta\rangle\right) = -\frac{1}{4}J$$

Таким образом, $H_{22} = -(^1/_4)J$; аналогично имеем $H_{33} = -(^1/_4)J$. Расчет недиагональных элементов происходит следующим образом:

$$H_{23} = \langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}\,|\,\beta\sigma\rangle = \langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(0)}\,|\,\beta\alpha\rangle + \langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(1)}\,|\,\beta\alpha\rangle$$
$$\langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(0)}\,|\,\beta\alpha\rangle = \langle\alpha\beta\,|\,\nu_A\hat{I}_z(1) + \nu_A\hat{I}_z(2)\,|\,\beta\alpha\rangle =$$
$$= \langle\alpha\beta\,|\left(-\frac{1}{2}\nu_A + \frac{1}{2}\nu_A\right)|\,\beta\alpha\rangle = 0$$

$$\langle\alpha\beta\,|\,\mathscr{H}^{(1)}\,|\,\beta\alpha\rangle = \langle\alpha\beta\,|\,J\hat{I}(1)\,\hat{I}(2)\,|\,\beta\alpha\rangle =$$
$$= J\left(\langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_x\hat{I}_x\,|\,\beta\alpha\rangle + \langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_y\hat{I}_y\,|\,\beta\alpha\rangle + \langle\alpha\beta\,|\,\hat{I}_z\hat{I}_z\,|\,\beta\alpha\rangle\right) =$$
$$= J\left(\frac{1}{4}\langle\alpha\beta\,|\,\alpha\beta\rangle + \frac{1}{4}\langle\alpha\beta\,|\,\alpha\beta\rangle - \frac{1}{4}\langle\alpha\beta\,|\,\beta\alpha\rangle\right) = \frac{1}{2}J$$

Элемент H_{32} также равен $(1/2)J$, т. е. детерминант сводится к

$$\begin{vmatrix} -(1/4)J-\varepsilon & (1/2)J \\ (1/2)J & -(1/4)J-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

* Здесь скалярное произведение II представлено в разложении по координатам $\hat{I}_x\hat{I}_x + \hat{I}_y\hat{I}_y + \hat{I}_z\hat{I}_z$, а индексы при операторах опущены в целях упрощения формул.

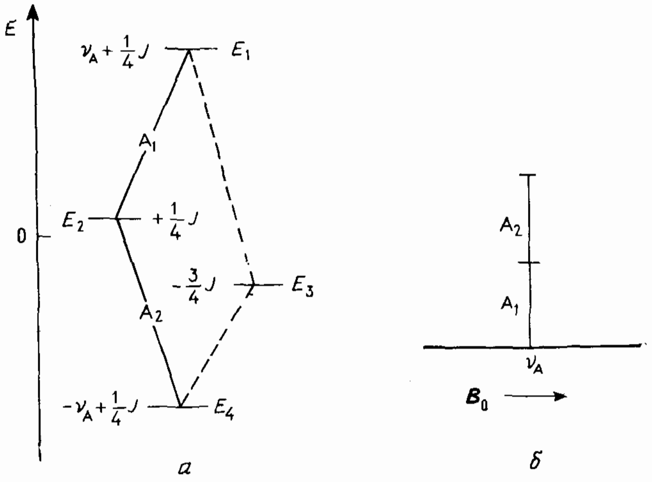


Рис. V. 2. Диаграмма энергетических уровней и спектр системы A_2 с константой спин-спинового взаимодействия $J > 0$.
а — диаграмма энергетических уровней; *б* — спектр.

Это дает квадратное уравнение $[-(1/4)J - \varepsilon]^2 - (1/4)J^2 = 0$ которое имеет решения $\varepsilon_2 = +(1/4)J$ и $\varepsilon_3 = -(3/4)J$.

Вариационный метод с приближенной или пробной функцией приводит, таким образом, к двум значениям энергии, одно из которых соответствует дестабилизации, а другое — стабилизации системы. Тот факт, что два ядра с одинаковыми частотами взаимодействуют между собой посредством спин-спиновой связи, приводит к расщеплению энергетических уровней ε_2 и ε_3, которые в случае $J = 0$ и $\nu_A = \nu_B$ оказывались вырожденными (см. разд. 4.2). Мы можем утверждать без доказательства, что приближение вариационного метода достаточно точно, так что полученные энергии ε_2 и ε_3 являются истинными значениями E_2 и E_3. Следовательно, диаграмма энергетических уровней в случае системы A_2 имеет форму, показанную на рис. V. 2. Собственные значения E_1 и E_4, равные $\nu_A + (1/4)J$ и $-\nu_A + (1/4)J$ соответственно, получаются при подстановке соответствующих мультипликативных функций $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ в уравнение (V. 2), так как эти функции являются собственными.

Мы завершим рассмотрение системы A_2 расчетом коэффициентов c_2 и c_3 в линейной комбинации (V. 14). Подстановка значения E_2 в уравнения (V. 15) и (V. 16) дает

$$c_2(-1/2)J + c_3(1/2)J = 0$$
$$c_2(1/2)J + c_3(-1/2)J = 0$$

Отсюда следует, что $c_2 = c_3$. В качестве дополнительного условия для неизвестных коэффициентов используем условие нор-

мировки (V. 12а), справедливое и для этой линейной комбинации. Это условие требует $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$, что приводит к уравнению $c_2^2 + c_3^2 = 1$. Таким образом, $c_2 = c_3 = 1/\sqrt{2}$, и истинная волновая функция имеет вид $\Psi_2 = (1/\sqrt{2})(\alpha\beta + \beta\alpha)$. При подстановке E_3 находим $c_2 = -c_3$ и аналогично тому, как это делалось ранее, получаем

$$\Psi_3 = (1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

Таким образом, два собственных состояния с суммарным спином $m_T = 0$ характеризуются различными волновыми функциями. В заключение отметим, что вариационный принцип поиска волновых функций состояний (2) и (3) приводит нас сначала к энергии этих состояний, а затем из энергий получаются коэффициенты c_2 и c_3 в линейной комбинации (V. 14).

4.3.2. Расчет относительных интенсивностей. Ранее мы рассчитали энергии переходов с помощью разностей собственных значений соответствующих спиновых систем на основе правил отбора $\Delta m_T = \pm 1$. Однако при этом мы не обращали внимания на относительные интенсивности линий, т. е. на относительные вероятности переходов. В случае системы A_2 мы хотели бы поступить другим образом. Примем вначале в качестве условия, что в общем случае относительные интенсивности пропорциональны квадрату так называемого *момента перехода* M между рассматриваемыми собственными состояниями Ψ_m и Ψ_n. Он определяется по уравнению (V. 18), в котором используется оператор $\hat{I}_x$. Применяя уравнение (V. 18)

$$M = \langle\Psi_m | \sum_i \hat{I}_x(i) | \Psi_n\rangle \qquad \text{(V. 18)}$$

к случаю системы A_2, мы получим следующие относительные интенсивности. Для перехода $\Psi_2 \to \Psi_1$:

$$M^2 = \langle\frac{1}{2}(\alpha\beta + \beta\alpha) | \hat{I}_x(1) + \hat{I}_x(2) | \alpha\alpha\rangle^2 =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\langle\alpha\beta|\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2}\langle\alpha\beta|\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2}\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2}\langle\beta\alpha|\alpha\beta\rangle\right)^2 = \frac{1}{2}$$

Для перехода $\Psi_3 \to \Psi_1$:

$$M^2 = \langle\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) | \hat{I}_x(1) + \hat{I}_x(2) | \alpha\alpha\rangle^2 =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\langle\alpha\beta|\beta\alpha\rangle + \frac{1}{2}\langle\alpha\beta|\alpha\beta\rangle - \frac{1}{2}\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle - \frac{1}{2}\langle\beta\alpha|\alpha\beta\rangle\right)^2 = 0.$$

Аналогичные расчеты относительных интенсивностей переходов $\Psi_4 \to \Psi_2$ и $\Psi_1 \to \Psi_3$ дают значения 1/2 и 0 соответственно. Таким образом, переходы, связанные с уровнем E_3, имеют нулевые интенсивности, так что в спектре обнаруживаются только

две линии с одинаковой частотой, т. е. наблюдается только одна-единственная линия на частоте ν_A. Это является подтверждением ранее выдвинутого постулата о том, что спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами не проявляется в экспериментальном спектре.

Задача V. 4. Используя волновые функции, приведенные в табл. V. 1(A), и уравнение (V. 18), рассчитайте относительные интенсивности переходов в случае системы AB в предположении, что спин-спиновое взаимодействие отсутствует.

4.3.3. Симметричные и антисимметричные волновые функции. Рассмотрение системы A_2 с использованием представлений теории симметрии приводит к аналогичным результатам, и мы это сейчас покажем, что позволит нам попутно познакомиться с некоторыми важными свойствами операторов.

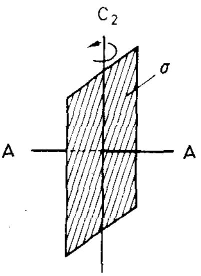


Схема V. 1

Кроме оси вращения, совпадающей с межъядерным направлением, система A_2 обладает другими элементами симметрии: зеркальной плоскостью σ и осью второго порядка C_2 (схема V. 1). Относительно этих элементов симметрии волновые функции Ψ_2 и Ψ_3 ведут себя различным образом. В то время как Ψ_2 остается неизменной при проведении операций симметрии, т. е. при перестановке двух ядер, функция Ψ_3 изменяет знак. Таким образом, Ψ_2 и Ψ_3 являются симметричными и антисимметричными функциями соответственно:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \xrightarrow{\sigma \text{ или } C_2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha + \alpha\beta) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \xrightarrow{\sigma \text{ или } C_2} \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\alpha - \alpha\beta) \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

Операции симметрии — отражение в плоскости σ или вращение вокруг оси C_2 — описываются оператором $\hat{S}$, имеющим собственные значения $s = +1$ и и $s = -1$, так как справедливы следующие уравнения для собственных значений: $\hat{S}\Psi_2 = (+1)\Psi_2$ и $\hat{S}\Psi_3 = (-1)\Psi_3$. Далее, известная теорема квантовой механики утверждает, что для коммутирующих операторов $\hat{Q}$ и $\hat{R}$ (т. е. операторов, удовлетворяющих условию $\hat{Q}\hat{R}\Psi = \hat{R}\hat{Q}\Psi$) соотношения типа $\langle\Psi_n|\hat{R}|\Psi_m\rangle$ равны нулю, если Ψ_n и Ψ_m являются собственными функциями оператора, принадлежащими различным собственным значениям q_n и q_m, т. е. если справедливо условие $q_n \neq q_m$. Для частного случая вероятностей перехода в системе A_2 эта теорема означает, что переходы $\Psi_3 \rightarrow \Psi_1$ и $\Psi_4 \rightarrow \Psi_3$ «запрещены». Доказательство этого положения можно найти в приложении (гл. XI). Так как интенсивности линий,

очевидно, не должны зависеть от того, выполнена ли операция симметрии или нет, то операторы $\hat{S}$ и $\hat{I}_x$ должны коммутировать. Далее, волновые функции Ψ_1, Ψ_2 и Ψ_4 являются собственными функциями оператора $\hat{S}$ для собственного значения $s = +1$, а функция Ψ_3 является собственной для $s = -1$. Таким образом, выражения $<\Psi_3|\hat{I}_x|\Psi_1>$ и $<\Psi_4|\hat{I}_x|\Psi_3>$ должны равняться нулю и интенсивности (согласно (V. 18)) соответствующих переходов должны быть равны нулю.

Отсюда следует общий вывод, что *переходы между волновыми функциями различной симметрии запрещены.* В этой связи собственные значения оператора $\hat{S}$ можно рассматривать как «хорошие квантовые числа», которые не изменяются в ходе ЯМР-экспериментов. Таким образом, в качестве еще одного правила отбора для разрешенных переходов имеем $\Delta s = 0$.

Полученные результаты для системы A_2 приведены в табл. V. 1(Б) и V. 1(В). Волновым функциям присваивается индекс по значению суммарного спина m_T и по свойствам симметрии. Как можно видеть, введение спин-спинового взаимодействия вызывает дестабилизацию симметричного состояния на $(1/4)J$ и дестабилизацию антисимметричного состояния на $(3/4)J$. Этот вывод находится в соответствии с положениями теории валентности, касающимися состояния электронных спинов в химических связях. Три симметричные волновые функции описывают состояние двух частиц, которые формально обладают параллельными ориентациями спина и, следовательно, характеризуются спиновым квантовым числом $I = +1$ с проекциями 1, 0, —1. Эти три функции образуют так называемое *триплетное состояние* *. Синглетное состояние с $I = 0$ характеризуется антисимметричной функцией a_0, стабилизация которой подтверждает известный принцип Паули, согласно которому связывающее состояние двух электронов характеризуется антипараллельным расположением спинов. Правила отбора для переходов в системе A_2, обсужденные только что, также могут быть выражены в этих терминах. Согласно общим законам квантовой механики, переходы между состояниями с различной мультиплетностью, т. е. между синглетом и триплетом в данном случае, запрещены. По этой причине, например, ортоводород метастабилен вблизи от 0 К в течение нескольких месяцев.

4.4. Система AB

Вариационный принцип и соотношение (V. 18) для момента перехода дают нам возможность рассматривать спиновые систе-

* Мультиплетность N состояния (синглет, дублет, триплет и т. д.) определяется спиновым квантовым числом I согласно формуле $N = 2I + 1$ (см. условия квантования (I. 2)). Величина N показывает количество магнитных квантовых чисел для данного состояния или, иными словами, количество возможных ориентаций относительно направления внешнего магнитного поля.

мы, которые не имеют упрощающих дополнительных условий. Обратимся теперь к системам AB-типа, в которых параметры $\nu_0\delta$ и J имеют сравнимые значения. Будем следовать рассмотрению случая A_2 вплоть до вывода детерминанта (V. 17). Однако теперь упрощающее условие $\nu_A = \nu_B$ уже не имеет места, и получаются следующие выражения для матричных элементов H_{22}, H_{23} и H_{33}:

$$H_{22} = (1/2)\,\nu_0\delta - (1/4)\,J; \quad H_{23} = H_{32} = (1/2)\,J;$$
$$H_{33} = -(1/2)\,\nu_0\delta - (1/4)\,J$$

Детерминант имеет вид

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{1}{2}\nu_0\delta - \frac{1}{4}J\right) - E & \frac{1}{2}J \\ \frac{1}{2}J & \left(-\frac{1}{2}\nu_0\delta - \frac{1}{4}J\right) - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(V. 19)}$$

Раскрывая детерминант, получим квадратное уравнение

$$E^2 + (1/2)\,JE - (1/4)\,(\nu_0\delta)^2 - (3/16)\,J^2 = 0$$

решением которого являются

$$E_{2,3} = -(1/4)\,J \pm (1/2)\sqrt{J^2 + (\nu_0\delta)^2}$$

Собственные значения E_1 и E_4 следуют из уравнения (V. 2) и мультипликативных функций $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ соответственно:

$$E_1 = (1/2)(\nu_A + \nu_B) + (1/4)\,J; \quad E_4 = -(1/2)(\nu_A + \nu_B) + (1/4)\,J$$

Следующий шаг состоит в расчете коэффициентов в пробной функции (V. 14). Для этого подставим вначале решение E_2 в уравнение (V. 15). Для упрощения формул будем использовать сокращение $C = (1/2)\sqrt{J^2 + (\nu_0\delta)^2}$, так что

$$c_2\,[(1/2)\,\nu_0\delta - C] + c_3\,(1/2)\,J = 0$$

Дальнейшие расчеты можно упростить, если ввести угол 2θ с помощью соотношений $\nu_0\delta/2C = \cos 2\theta$ и $J/2C = \sin 2\theta$. Отсюда следует, что

$$c_2\,(1 - \cos 2\theta) - c_3 \sin 2\theta = 0$$

и $\quad c_2 = c_3 \sin 2\theta/(1 - \cos 2\theta)$

Применение равенств $\sin 2\theta = 2\cos\theta\sin\theta$ и $\cos 2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta$ приводит к уравнению $c_2 = c_3\cos\theta/\sin\theta$, и при учете нормировки $c_2^2 + c_3^2 = 1$ получаются значения коэффициентов: $c_2 = \cos\theta$ и $c_3 = \sin\theta$.

Аналогично подстановка E_3 приводит к коэффициентам $c_2 = -\sin\theta$ и $c_3 = \cos\theta$. Таким образом, правильные волновые функции для состояний (2) и (3) имеют вид

$$\Psi_2 = \cos\theta\,(\alpha\beta) + \sin\theta\,(\beta\alpha); \quad \Psi_3 = -\sin\theta\,(\alpha\beta) + \cos\theta\,(\beta\alpha)$$

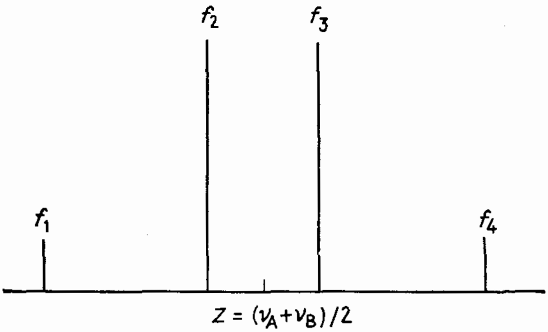


Рис. V. 3. Спектр AB-системы при $|J_{AB}| > 0$.

Обратимся теперь к расчету относительных интенсивностей, для чего мы вновь будем использовать соотношение (V. 18). Например, для перехода $\Psi_2 \to \Psi_1$ получим

$$M^2 = \langle [\cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha)] \,|\, \hat{I}_x(A) + \hat{I}_x(B) \,|\, \alpha\alpha\rangle^2 =$$
$$= [(1/2)\sin\theta + (1/2)\cos\theta]^2 = (1/4)(1 + \sin 2\theta)$$

Относительные интенсивности остальных переходов рассчитываются аналогичным образом.

В окончательной форме результаты анализа системы AB даются в табл. V. 1 (Г). Спектр состоит из четырех линий, которые симметрично расположены относительно центра $(\nu_A + \nu_B)/2$. Внешние линии AB-квартета имеют уменьшенную интенсивность по сравнению с внутренними; этот результат ранее (разд. 2.3.2 гл. II) мы ввели эмпирически как «эффект крыш». Диаграмма энергетических уровней отличается от той, которая приведена на рис. V. 1, только тем, что собственные значения иным образом стабилизируются и дестабилизируются и что линии $A_1(f_1)$ и $A_2(f_2)$ и $B_1(f_3)$ и $B_2(f_4)$ соответственно уже не являются попарно вырожденными.

На рис. V. 3 приведен спектр системы AB, рассчитанный для параметров $\nu_0\delta = 15$ Гц и $J = 12$ Гц.

Задача V. 5. В предыдущих разделах не все выражения для собственных значений волновых функций и вероятностей переходов были детально выведены. Проведите все необходимые промежуточные выкладки.

Задача V. 6. Используя соотношения, приведенные в табл. V. 1 (Г), рассчитайте частоты и интенсивности линий в системе AB при $\nu_0\delta = 20$ Гц и $J = 15$ Гц.

Задача V. 7. Запишите секулярный детерминант с помощью вариационного метода для линейной комбинации $\Psi = c_2(\alpha\alpha\beta) + c_3(\alpha\beta\alpha) + c_4(\beta\alpha\alpha)$.

Задача V. 8. Для системы AB оказалось, что $f_1 - f_2 = f_2 - f_3 = f_3 - f_4$. а) Каково отношение $\nu_0\delta/J$? б) Рассчитайте интенсивности линий. в) Как можно показать, что спектр не является квартетом первого порядка?

4.5. Система АХ и приближение первого порядка

После того как были определены собственные значения и собственные функции системы АВ, было бы интересно исследовать зависимость частот и интенсивностей линий от отношения параметров $\nu_0\delta$ и J.

Сначала обсудим случай, когда *относительный химический сдвиг* $\nu_0\delta$ *намного превышает константу спин-спинового взаимодействия.* При этом параметр C достигает значений $(1/2)(\nu_0\delta)$ и выражение $\sin 2\theta$ приближается к нулю. Однако поскольку $\sin 2\theta = 2 \sin\theta \cos\theta$, то либо $\sin\theta$, либо $\cos\theta$ должны быть равны нулю. Далее, поскольку $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$, то если $\sin\theta = 0$, тогда $\cos\theta = 1$. Собственные функции и собственные значения в этом предельном случае, называемом системой АХ, имеют следующий вид:

(1) $\alpha\alpha$ $(1/2)(\nu_A + \nu_X) + (1/4)J$

(2) $\alpha\beta$ $(1/2)(\nu_A - \nu_X) - (1/4)J$

(3) $\beta\alpha$ $-(1/2)(\nu_A - \nu_X) - (1/4)J$

(4) $\beta\beta$ $-(1/2)(\nu_A + \nu_X) + (1/4)J$

а энергии и интенсивности переходов для этой системы, приведенные в табл. V. 1 (Д), получаются обычным путем.

Вернемся теперь вновь к детерминанту (V. 19) и посмотрим, какие он имел бы собственные значения и собственные функции, если недиагональные элементы H_{23} и H_{32} были бы пренебрежимо малы и их можно было бы положить равными нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & 0 \\ 0 & H_{33} - E \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} \left(\frac{1}{2}\nu_0\delta - \frac{1}{4}J\right) - E & 0 \\ 0 & \left(-\frac{1}{2}\nu_0\delta - \frac{1}{4}J\right) - E \end{vmatrix} = 0$$

Детерминант равен нулю при условии, что элементы одного из столбцов или одной из строк тоже равны нулю; отсюда получим сразу

$$E_2 = H_{22} = (1/2)\nu_0\delta - (1/4)J \quad \text{и} \quad E_3 = H_{33} = -(1/2)\nu_0\delta - (1/4)J$$

Подстановка этих решений в секулярные уравнения (V. 15) и (V. 16) в сочетании с условием нормировки $c_2 + c_3^2 = 1$ приводит к значениям коэффициентов c_2 и c_3, равным 1 и 0 для функции Ψ_2 и 0 и 1 для функции Ψ_3 соответственно. Поэтому волновые функции имеют вид $\Psi_2 = \alpha\beta$ и $\Psi_3 = \beta\alpha$.

Таким образом, пренебрежение недиагональными элементами непосредственно приводит от случая АВ-системы к системе АХ.

Очевидно, что подобное упрощение правомочно только в том случае, когда недиагональные элементы много меньше диагональных. Соответствующая ситуация имеет место, когда $\nu_0\delta \gg J$; этот критерий был введен в разд. 2.3.2 гл. II в связи с правилами, касающимися спектров первого порядка. Как можно теперь видеть, эти правила представляют собой особый случай, вытекающий из общего подхода, и строго применимы только к системам с очень большими химическими сдвигами.

Мы рассмотрим теперь второй частный случай, когда *относительные химические сдвиги* $\nu_0\delta$ *становятся много меньше по сравнению с константами* J. Параметр C в этом случае стремится к $(1/2)J$, а $\sin 2\theta$ — к 1. Согласно табл. V.1(Г), интенсивности линий f_1 и f_4 уменьшаются, а частоты переходов f_2 и f_3 будут совпадать, т. е. равняться $(\nu_A + \nu_B)/2$, так что спектр вырождается до системы A_2.

На практике системы AB, очень близкие к A_2-случаю, встречаются довольно часто. С одной стороны, центральные линии могут оказаться так близко друг к другу, что спектральное разрешение не позволяет их разрешить. С другой стороны, интенсивности внешних линий могут быть так малы, что чувствительности спектрометра оказывается недостаточно для их детектирования. Такие спектры называются «обманчиво простыми». Критерий для таких спектров в случае AB-систем дается соотношением

$$\frac{(\nu_0\delta)^2}{2J} < \Delta \quad \text{и} \quad \frac{(\nu_0\delta)^2}{2J^2} < i$$

где Δ — естественная ширина линии, i — нижний предел детектируемой интенсивности. Позже мы вновь вернемся к этому явлению при обсуждении других спиновых систем.

4.6. Общие принципы анализа спектров более сложных спиновых систем

В предыдущих разделах было показано, что собственные значения и собственные функции стационарных состояний с одинаковым значением суммарного спина могут быть получены с помощью вариационного метода. Тот же формализм может быть использован для более сложных спиновых систем, так как всегда можно взять в качестве базиса мультипликативные функции типа $\alpha\alpha \ldots \beta$.

Прежде всего систематический подсчет числа собственных состояний и мультипликативных функций, сгруппированных по суммарному спину, для системы n частиц со спином 1/2 может быть проведен с помощью треугольника Паскаля. В общем случае имеется 2^n собственных состояний для систем из n ядер, откуда видно, что число их быстро возрастает с увеличением сложности спиновой системы.

Таким образом, для *трехспиновой системы* имеются три базисные функции $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$ и $\beta\alpha\alpha$, соответствующие величине m_T, равной 1/2. В этом случае выражение

$$\Psi = c_2(\alpha\alpha\beta) + c_3(\alpha\beta\alpha) + c_4(\beta\alpha\alpha)$$

пригодно в качестве пробной линейной комбинации. В общем случае, используя векторные обозначения, имеем

$$\Psi = c_i \times \phi_i$$

где c_i — вектор-строка, а ϕ_i — вектор-столбец

$$\Psi = (c_1, c_2 \dots c_n) \times \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix}$$

Поскольку коэффициенты c_i преобразуют систему базисных функций ϕ_i в собственные функции рассматриваемой спиновой системы, то они называются *собственными векторами*. Для случая AB-системы они строятся на состояниях (2) и (3): $(\cos\theta, \sin\theta) \times \begin{pmatrix} \alpha\beta \\ \beta\alpha \end{pmatrix}$ и $(-\sin\theta, \cos\theta) \times \begin{pmatrix} \alpha\beta \\ \beta\alpha \end{pmatrix}$.

Наконец, с помощью треугольника Паскаля мы можем получить теоретически возможное число линий в спектре спиновой системы, если выполняется правило отбора $\Delta m_T = \pm 1$. Конечно, это число включает и так называемые *комбинационные линии*, для которых происходит одновременное изменение ориентации спинов нескольких ядер и которые вследствие этого запрещены (например, $\alpha\beta\beta \rightarrow \beta\alpha\alpha$). Более точно следует переформулировать правила отбора относительно магнитных квантовых чисел m_I индивидуальных ядер:

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta m_I(i) = +1, \quad \text{где} \quad \Delta m_I(i) = 0, \ +1 \tag{V.20}$$

Если теперь применять оператор Гамильтона (V. 10) к базисным функциям рассматриваемой спиновой системы, то получим величины $H_{11}, \dots, H_{kk}$ и $H_{12}, \dots, H_{kl}$, которые можно организовать в *матрицу гамильтониана* **H**. Для двухспиновой системы эта матрица имеет форму

$$\mathbf{H} = \begin{vmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} & H_{23} & 0 \\ 0 & H_{32} & H_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} \end{vmatrix} \tag{V.21}$$

В связи с этим следует обсудить ряд моментов.

1. *Матрица гамильтониана* имеет квадратную форму и вследствие равенства $H_{23} = H_{32}$ (а в общем случае $H_{kl} = H_{lk}$) симметрична относительно главной диагонали.

2. *Недиагональные элементы* между собственными состояниями с различными значениями суммарного спина равны нулю. Поэтому матрица распадается (или факторизуется) на подматрицы:

$$\mathbf{H} = |H_{11}| \times \begin{vmatrix} H_{22} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} \end{vmatrix} \times |H_{44}|$$

Этот результат подобен следствию из теоремы, выдвинутой ранее(разд. 4.3.2) относительно коммутирующих операторов. В данном случае коммутируют гамильтониан и оператор $\hat{F}_z$ (см. гл. XI) и матричные элементы $<\Psi_n|\mathscr{H}|\Psi_m>$ для собственных функций, принадлежащих различным собственным значениям n и m оператора $\hat{F}_z$, равны нулю.

3. Если мы вычтем энергию E из диагональных матричных элементов H_{kk} и проведем факторизацию матрицы гамильтониана, то получим набор секулярных детерминантов, равных нулю и имеющих следующий общий вид:

$$|H_{kl} - \delta_{kl}E| = 0, \text{ где } \delta_{kl} = 1 \text{ при } k = l$$
$$\delta_{kl} = 0 \text{ при } k \neq l$$

Согласно п. 2, их число равно числу различных значений соответствующих спиновых систем. Их размерность непосредственно следует из числа базисных функций, принадлежащих данному значению суммарного спина. Эти числа могут быть определены непосредственно из треугольника Паскаля. Решение секулярных детерминантов дает собственные значения соответствующих спиновых систем, а используя секулярные уравнения, можно определить собственные векторы с помощью коэффициентов в собственных функциях.

4. Вне зависимости от порядка спиновой системы диагональные элементы H_{11} и H_{kk} всегда представляют собой истинные волновые функции состояний с суммарным спином $+1/2$ или $-1/2$, а базисные функции $\alpha\alpha \ldots \alpha$ и $\beta\beta \ldots \beta$ всегда являются собственными функциями этих спиновых состояний.

Матрица гамильтониана может быть построена для любой спиновой системы с использованием базисной функции ϕ_k на основании простых формул. Для диагональных элементов имеем

$$\langle\phi_k|\mathscr{H}|\phi_k\rangle = H_{kk} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i m_I(i) + \frac{1}{4}\sum_{i<j}\sum J_{ij}T_{ij}$$

где $T_{ij} = +1$, если ядра i и j имеют параллельные спины в соответствующей базисной функции, и $T_{ij} = -1$, если спины ядер i

и j в базисной функции антипараллельны. Приведенная формула соответствует уравнению (II. 10).

Недиагональные элементы для базисных функций ϕ_k и ϕ_l определяются выражением

$$\langle \phi_k | \mathcal{H} | \phi_l \rangle = H_{kl} = \frac{1}{2} J_{ij} U \quad \text{для} \quad i \neq j$$

где $U = 1$, если ϕ_k и ϕ_l отличаются только перестановкой спиновых функций ядер i и j (например, $\alpha\beta\alpha\beta$ и $\alpha\beta\beta\alpha$), и $U = 0$ во всех других случаях (например, для $\alpha\beta\alpha\beta$ и $\beta\alpha\beta\alpha$).

Рассмотрим иллюстрацию этих правил на примере систем трех ядер A, B и C. Ниже приводится полный набор базисных функций:

$m_T = 3/2$	$m_T = 1/2$	$m_T = -1/2$	$m_T = -3/2$
(1) ααα	(2) ααβ	(5) αββ	(8) βββ
	(3) αβα	(6) βαβ	
	(4) βαα	(7) ββα	

Здесь диагональными элементами являются

$$H_{11} = (1/2)(\nu_A + \nu_B + \nu_C) + (1/4)(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$$

$$H_{22} = (1/2)(\nu_A + \nu_B - \nu_C) + (1/4)(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$$

$$\vdots$$

$$H_{88} = -(1/2)(\nu_A + \nu_B + \nu_C) + (1/4)(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$$

Недиагональные элементы приведены ниже:

$$H_{12} = H_{13} = \ldots = H_{18} = 0$$

$$H_{23} = (1/2) J_{BC}$$

$$H_{24} = (1/2) J_{AC}$$

$$H_{34} = (1/2) J_{AB}$$

Простой пример с параметрами $\nu_A = -\nu$, $\nu_B = 0$, $\nu_C = \nu$, $J_{AB} = J_{AC} = J_{BC} = J$ приводит к следующей матрице гамильтониана:

$$\begin{bmatrix}
\frac{3}{4}J & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -\nu - \frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J & \frac{1}{2}J & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{2}J & -\frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{2}J & \frac{1}{2}J & \nu - \frac{1}{4}J & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\nu - \frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J & \frac{1}{2}J & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}J & -\frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}J & \frac{1}{2}J & \nu - \frac{1}{4}J & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4}J
\end{bmatrix}$$

Не входя в детали математической обработки подобных матриц, мы хотели бы указать еще один путь, представляющий альтернативу ранее обсужденной процедуре факторизации матрицы на секулярные детерминанты. Этот путь служит основой для серии компьютерных программ решения квантовомеханических задач. Рассматриваемый здесь вопрос излагается в математических руководствах под рубрикой *проблема собственных значений.*

Можно показать, что любая квадратная матрица, например матрица гамильтониана $\hat{\mathbf{H}}$, связана матричным уравнением

$$\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{U}} = \hat{\mathbf{U}}\hat{\mathbf{D}} \qquad (V.22)$$

с диагональной матрицей $\hat{\mathbf{D}}$ собственных значений, т. е. с матрицей, элементы которой определяются следующнм образом: $D_{kk} = E_k$ и $D_{kl} = D_{lk} = 0$.

Матрица $\hat{\mathbf{U}}$ представляет собой матрицу такого преобразования, которое, согласно (V.23), переводит матрицу $\hat{\mathbf{H}}$ в диагональную форму. Особенностью этой матрицы является то, что она точно соответствует матрице собственных векторов, т. е. содержит коэффициенты $c_1, \ldots, c_k$ линейных комбинаций (V.14). Матрнца $\hat{\mathbf{U}}$ называется либо *ортогональной*, либо *унитарной* матрицей, а уравнение (V.23) называется *унитарным преобразованием*:

$$\hat{\mathbf{U}}^{-1}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{U}} = \hat{\mathbf{D}} \qquad (V.23)$$

Например, для собственных состояний (2) и (3) системы A_2 оказывается, согласно уравнению (V.22), что

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J \\ \frac{1}{2}J & -\frac{1}{4}J \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{1}{4}J & 0 \\ 0 & -\frac{3}{4}J \end{bmatrix}$$

Это соотношение легко проверяется непосредственным выполнением указанных операций умножения матриц.

Известны стандартные математические процедуры, позволяющие диагонализировать матрицу гамильтониана $\hat{\mathbf{H}}$. Их применение не только дает диагональную матрицу $\hat{\mathbf{D}}$ собственных значений, но также и матрицу коэффициентов $\hat{\mathbf{U}}$. После того как решена проблема собственных значений, можно определить частоты и интенсивности линий согласно уравнениям (V.1) или (V.18).

Поскольку описанный здесь математический формализм можно запрограммировать, то спектры различных спиновых систем легко рассчитываются с использованием цифровых компьютеров.

Позже мы вернемся к программам, которые могут быть использованы для расчета теоретических спектров на основе известных резонансных частот и констант спин-спинового взаимодействия. Тем не менее в следующих разделах мы уже будем использовать результаты подобных расчетов, для того чтобы проверить параметры, получаемые в ходе анализа спиновых систем.

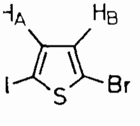
5. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ν_i и J_{ij} из ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Теперь мы собираемся рассмотреть вопрос, поставленный во введении к этой главе: каким образом можно рассчитать параметры изучаемой спиновой системы — химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия — из наблюдаемых частот и интенсивностей линий? Иными словами, как анализировать экспериментальный спектр?

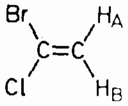
Наивно полагать, что эта проблема должна быть решена с помощью «обращения» математического формализма, обсужденного выше. На практике это возможно только для двухспиновых систем, поскольку в этом случае мы получаем алгебраические уравнения второго порядка. Все более сложные спиновые системы приводят к уравнениям более высокого порядка, которые нельзя решить аналитически. В этом смысле прямой расчет спектров невозможен. Однако имеется несколько путей, позволяющих упростить проблему и получить уравнения второго порядка даже для четырехспиновых систем. Как это делается, мы покажем в следующих разделах на большом количестве часто встречающихся спиновых систем.

5.1. Прямой анализ систем AB

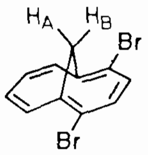
Системы AB-типа часто встречаются в органических соединениях. Один пример спектра AB-типа, характерный для ароматических протонов в 1-амино-3,6-диметил-2-нитробензоле, приведен на рис. V. 4. Другими примерами спектров AB-типа являются спектры 2-бром-5-хлортиофена (78), 1-бром-1-хлорэтилена (79), 2,5-дибром-1,6-метано[10]аннулена (80) и дибензилацеталя ацетальдегида (81). На рис. V. 5 показана зависимость спектров AB-типа от отношения $J/\nu_0\delta$.



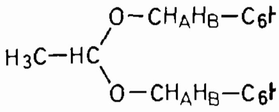
78



79



80



81

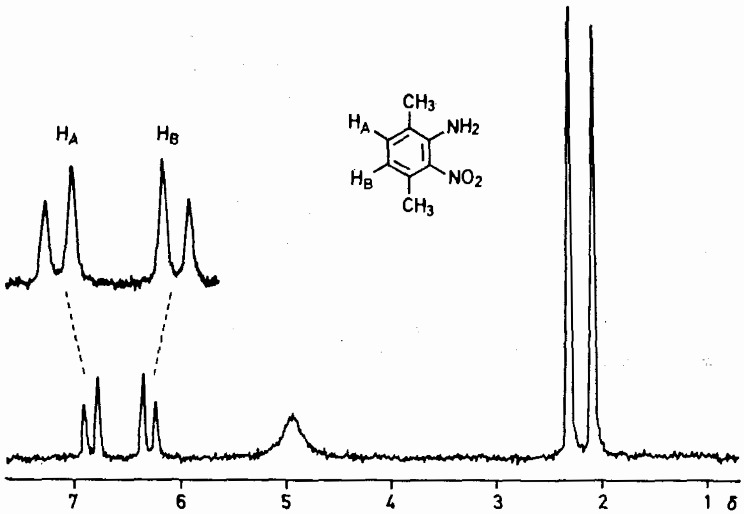


Рис. V. 4. Спектр ЯМР ¹H 1-амино-3,6-диметил-2-нитробензола при 60 МГц.

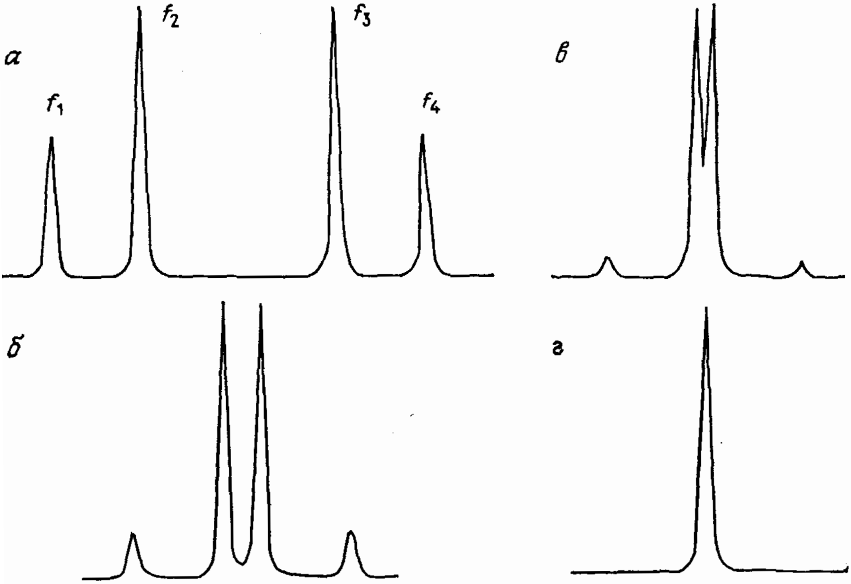
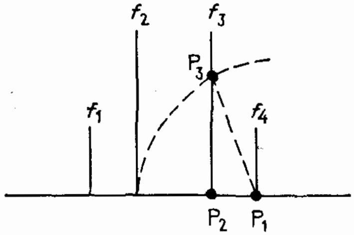


Рис. V.5. Зависимость спектра АВ-системы от отношения $J/\nu_0\delta$. Приводятся спектры для $J/\nu_0\delta$, равного 1 : 3 (*а*), 1 : 1 (*б*), 5 : 3 (*в*) и 5 : 1 (*г*).

Для анализа спектров АВ-типа мы используем тривиальный вывод, который следует из табл. V. 1, о том, что константа спин-спинового взаимодействия J равна разности $f_1 - f_2$ или $f_3 - f_4$. Более того, $f_1 - f_3 = f_2 - f_4 = 2C$, и поскольку $C = \sqrt{J^2 + (\nu_0\delta)^2}/2$, то относительный химический сдвиг в системе АВ определяется соотношением

$$\nu_0\delta = \sqrt{4C^2 - J^2} = \sqrt{(2C - J)(2C + J)} = \sqrt{(f_2 - f_3)(f_1 - f_4)}$$

Если центр мультиплета, т. е. среднюю точку между f_1 и f_4 или f_2 и f_3, обозначить Z, то $\nu_A = Z - (1/2)\nu_0\delta$ и $\nu_B = Z + (1/2)\nu_0\delta$. Далее, непосредственно из соотношений, приведенных в табл. V. 1, можно получить отношение интенсивностей $I_2/I_1 = I_3/I_4 = (f_1 - f_4)/(f_2 - f_3)$



Имеется также геометрическое решение для системы АВ. Для этого проводят круг с радиусом $2C = f_2 - f_4 = \sqrt{J^2 + (\nu_0\delta)^2}$ с центром в точке P_1 и при этом получают прямоугольный треугольник $P_1P_2P_3$. Поскольку P_1P_2 равно J, то $P_2P_3 = \nu_0\delta$. Угол $P_1P_3P_2$ равен углу 2θ, введенному ранее.

Задача V. 9. Определите резонансные частоты ν_A и ν_B системы АВ с линиями $f_1 = 38{,}5$, $f_2 = 28{,}0$, $f_3 = 20{,}5$ и $f_4 = 10{,}0$ Гц. Рассчитайте также относительные интенсивности линий.

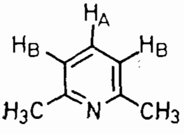
5.2. Трехспиновые системы

В качестве базисных функций трехспиновых систем в общем случае могут быть использованы мультипликативные функции, упорядоченные по их суммарному спину и приведенные в разд. 4.6. Для функций с суммарным спином $m_T = 1/2$ и $m_T = -1/2$ должен быть использован вариационный метод определения истинных собственных функций и собственных значений. Только функции $\alpha\alpha\alpha$ и $\beta\beta\beta$ являются уже наверняка собственными и могут быть непосредственно подставлены в уравнение (V. 2).

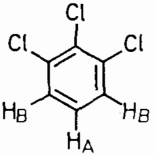
В дальнейшем мы будем рассматривать спиновые системы, в которых возможны упрощения, основанные на наличии элементов симметрии или больших относительных химических сдвигов. Это позволяет определить дополнительные собственные

функции непосредственно из базисных функций без проведения полных вариационных вычислений. В таком случае собственные значения получаются с помощью уравнения (V. 2). В этом смысле расчеты трехспиновых систем могут быть ограничены квадратными уравнениями, что позволяет получить точные решения для спектральных параметров.

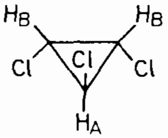
5.2.1. Система AB_2 (A_2B). Спектры AB_2-систем наблюдаются для соединений, имеющих ось симметрии второго порядка, таких, как 2,6-диметилпиридин (**82**) и 1,2,3-трихлорбензол (**83**). В качестве других примеров можно привести тризамещенные циклопропаны с симметрией C_s (**84**, **85**) и бензилмалоновые эфиры (**86**).



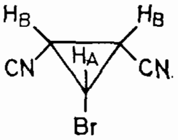
82



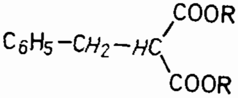
83



84



85



86

Типичный спектр AB_2-типа показан на рис. V. 6. В общем случае *наблюдается семь или восемь (максимально девять) линий*, из которых четыре $f_1 - f_4$ находятся в А-части. В B_2-части спектра линии f_7 и f_8 разрешаются хорошо, а линии f_5 и f_6 *обычно не разрешаются*.

Как объяснялось во введении, в общем случае трехспиновые системы характеризуются тремя резонансными частотами и тремя константами спин-спинового взаимодействия *. В ходе анализа таких систем необходимо решить два секулярных детерминанта 3×3, возникающих при смешивании состояний со значениями $m_T = 1/2$ и $m_T = -1/2$. Это приводит к кубическим уравнениям, которые нельзя решить точно относительно параметров ν_i и J_{ij}.

В случае AB_2-систем эти трудности можно обойти, если воспользоваться результатами анализа систем A_2. Полученные там волновые функции могут быть использованы для группы магнитно эквивалентных ядер B_2. Так как ядро А может находиться

---

* *Достаточно пяти параметров, так как вид спектра зависит только от* относительных химических сдвигов.

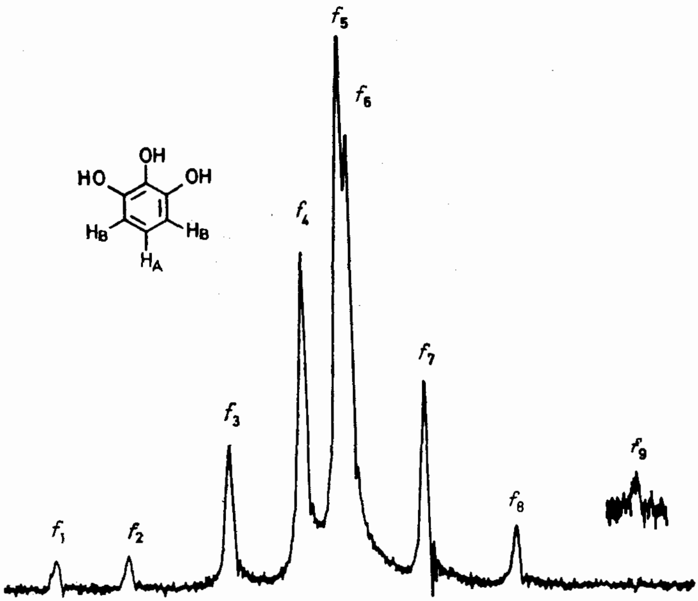


Рис. V. 6. Система AB_2 ароматических протонов пирогаллола (в хлороформе) при 60 МГц.

только в α- и β-состояниях, то путем простого перемножения получается восемь мультипликативных функций в качестве базисных функций системы AB_2. Эти функции классифицированы в табл. V. 2а по симметрии и по суммарному спину m_T. Если

Таблица V. 2а. Базисные функции системы AB_2

	A	B_2	m_T
Симметричные функции			
(1) ϕ_1	α	αα	+3/2
(2) ϕ_2	α	$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	+1/2
(3) ϕ_3	β	αα	+1/2
(4) ϕ_4	α	ββ	−1/2
(5) ϕ_5	β	$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	−1/2
(6) ϕ_6	β	ββ	−3/2
Антисимметричные функции			
(7) ϕ_7	α	$(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	+1/2
(8) ϕ_8	β	$(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	−1/2

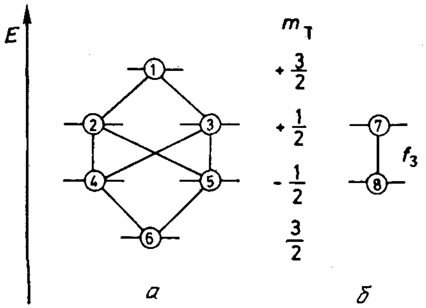


Рис. V.7. Диаграмма энергетических уровней системы AB_2.
а — симметричное состояние; *б* — антисимметричное состояние.

мы учтем, что переходы между состояниями различной симметрии запрещены, то отсюда следует, что любая линия в А-части должна соответствовать антисимметричному переходу $(8) \rightarrow (7)$. Поскольку базисные функции ϕ_7 и ϕ_8 представляют собой собственные функции, то собственные значения E_7 и E_8 получаются при прямой подстановке ϕ_7 и ϕ_8 в уравнение (V.2). В результате получится: $E_7 = (1/2)\nu_A - (3/4)J_{BB}$ и $E_8 = -(1/2)\nu_A - (3/4)J_{BB}$; таким образом, частота перехода равна ν_A. Итак, любой спектр AB_2-типа содержит линию в А-части, которая не зависит от константы спин-спинового взаимодействия J_{AB} и которая непосредственно дает резонансную частоту ядра А. Далее, дозволены следующие переходы:

А-линии *	В-линии *	Комбинационные линии
$(3) \rightarrow (1)$	$(2) \rightarrow (1)$	$(4) \rightarrow (3)$
$(6) \rightarrow (4)$	$(4) \rightarrow (2)$	
$(5) \rightarrow (2)$	$(6) \rightarrow (5)$	
	$(5) \rightarrow (3)$	

Окончательная диаграмма энергетических уровней приведена на рис. V.7.

Симметричные базисные функции ϕ_1 и ϕ_6 непосредственно представляют собой собственные функции гамильтониана, и соответствующие им собственные значения могут быть вычислены по уравнению (V.2). Истинные собственные функции $\Psi_2 - \Psi_5$ определяются с помощью вариационного метода. Так как смешиваются только функции с одинаковым значением суммарного спина, то получаются следующие секулярные детерминанты:

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{vmatrix} H_{44} - E & H_{45} \\ H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix}$$

Элементы этих детерминантов ($H_{22} = \langle\phi_2|\mathscr{H}|\phi_2\rangle$, $H_{23} = \langle\phi_2|\mathscr{H}|\phi_3\rangle$ и т. д.) могут быть вычислены точно, что

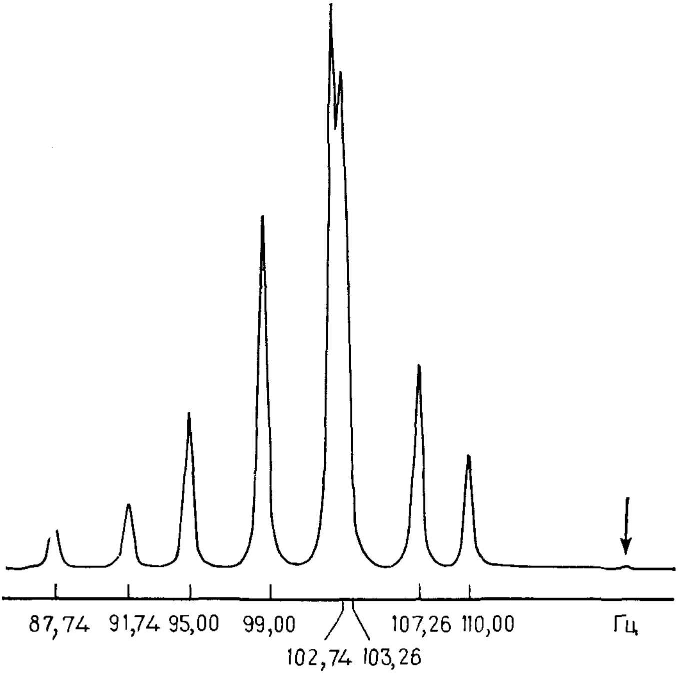
* Эта классификация строго применима только к случаю систем AX_2-типа.

позволяет определить собственные значения и собственные функции состояний (2)—(5). Мы опустим полное рассмотрение, дающее выражения для всех частот и относительных интенсивностей в системе AB_2; этот материал приводится в приложении (см. гл. XI).

Из результатов прямого анализа системы AB_2 получаются следующие важные соотношения:

$$\nu_A = f_3; \quad \nu_B = (f_5 + f_7)/2; \quad J_{AB} = [(f_1 - f_4) + (f_6 - f_8)]/3$$

Задача V. 10. Проанализируйте спектр AB_2-типа, приведенный ниже, и рассчитайте параметры ν_A, ν_B и J_{AB}.



В связи с тем что спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами В не влияет на вид спектра, форма спектра AB_2-типа зависит только от отношения $J_{AB}/\nu_0\delta$ и, таким образом, частоты и интенсивности линий в подобных спектрах могут быть табулированы на основе отношения $J_{AB}/\nu_0\delta$ (см. гл. XI). На рис. V. 8 воспроизведено несколько теоретических спектров, которые иллюстрируют переход спектров AB_2-типа через вырожденный A_3-тип к спектрам A_2B-типа. Как мы уже отмечали (разд. 2 гл. III), этот переход можно наблюдать экспериментально для спектров бензилового спирта.

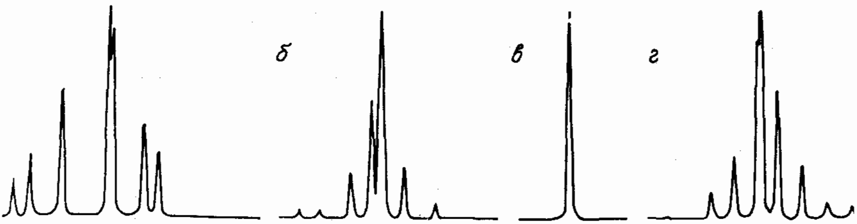


Рис. V. 8. Переход от системы AB_2 к A_2B-системе.

Во всех случаях $J = 6{,}0$ Гц. Величина $\nu_0\delta$ равна: 14,0 Гц (*а*), 6,0 Гц (*б*), 1,0 Гц (*в*), −8,0 Гц (*г*).

Специального комментария требует линия f_9. Это одна из комбинационных линий, отмеченных выше, которая соответствует запрещенному переходу $\alpha\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha\alpha$. Ее интенсивность обычно очень мала (ср. рис. V. 6 и задачу V. 10) *.

5.2.2. Спин составной частицы. Мы воспользовались случаем AB_2 для того, чтобы проиллюстрировать упрощения, возникающие при анализе в том случае, когда имеются магнитно эквивалентные группы. Еще один метод рассмотрения эквивалентных ядер, приводящий к аналогичным результатам, можно также продемонстрировать на системе AB_2. Этот метод основан на использовании так называемого *спина составной частицы.*

Если мы будем рассматривать B_2 как одну частицу, то ее суммарный спин I^*, очевидно, должен принимать значения 0 (спины ядер антипараллельны) или 1 (спины ядер параллельны), т. е. группа B_2 существует либо как синглетное (S), либо как триплетное (T) состояние. Ядро А, имеющее спин 1/2, находится в дублетном (D) состоянии и связано то с гипотетическим ядром со спином, равным нулю, то с гипотетическим ядром со спином, равным 1. I^* — хорошее квантовое число, не изменяющееся в ходе ЯМР-эксперимента. В качестве еще одного правила отбора имеем условие $\Delta I^* = 0$. Таким образом, спектр может рассматриваться как наложение двух подспектров, которые обозначаются $A_{1/2}B_0$ и $A_{1/2}B_1$, являющихся абсолютно независимыми. Эти два подспектра могут быть рассмотрены как два *неприводимых представления* системы AB_2.

Собственные функции систем AB_2 могут быть представлены как мультипликативные функции, упорядоченные по их суммарному спину m_T (табл. V. 2б).

В подсистеме $A_{1/2}B_0$ частица В не обладает магнитным моментом, так что в данном подспектре можно наблюдать только

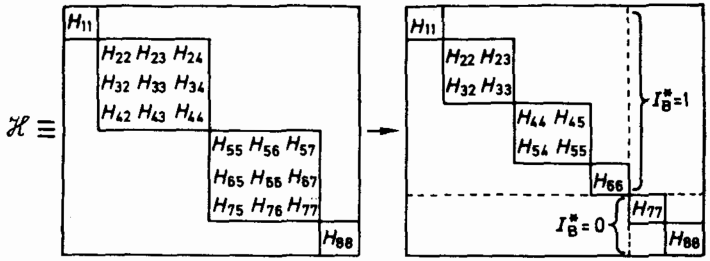
* За исключением переходов, запрещенных по симметрии, правила отбора, как и другие утверждения квантовой механики, носят вероятностный характер.

один переход: $A(\beta) \to A(\alpha)$ или $\Psi_8 \to \Psi_7$. Непосредственно видно, что принцип составной частицы приводит к существенным упрощениям при рассмотрении спиновых систем с группой n магнитно эквивалентных ядер. Если n — четное число, то всегда существует немагнитное состояние для группы B; при нечетном n возникает спин составной частицы 1/2. Для системы AB_n в первом случае наблюдается подспектр A-типа, а во втором случае — подспектр AB-типа. В этом последнем случае вся информация о спиновой системе (ν_A, ν_B и J_{AB}) содержится в AB-подспектре.

Если мы теперь обратимся к матрице гамильтониана для общего случая трехспиновых систем, то упрощения, вытекающие из свойств симметрии или принципа составной частицы, становятся очевидными.

Нужно заметить, что индексы матричных элементов относятся к базисным функциям, приведенным на стр. 166, для четных n, и к функциям, приведенным в табл. V.2а или V.2б, для нечетных n.

Вместо двух матриц третьего порядка матрица гамильтониана оказывается состоящей из двух подматриц второго порядка. Заметим, что принцип составной частицы относится к методам, которые в общем случае называют «субспектральным анализом». В дальнейшем подспектры будут обозначаться строчными буквами.



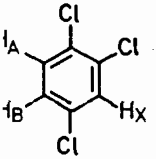
факторизация по m_T *факторизация по m_T и I_B^* или по симметрии*

5.2.3. Система ABX. В качестве второй трехспиновой системы рассмотрим систему ABX. Как показывает обозначение, эта система состоит из двух ядер A и B, имеющих близкие химические сдвиги и связанных с третьим ядром, резонансная частота которого сильно отличается от частот ν_A и ν_B. Говорят, что ядро X в такой системе слабо связано, а ядра A и B сильно связаны между собой. Системы указанного типа, характеризующиеся химическими сдвигами (ν_A, ν_B и ν_X) и тремя константами спин-спинового взаимодействия (J_{AB}, J_{AX} и J_{BX}), об-

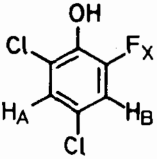
Таблица V. 2б. Базисные функции системы AB_2

	m_T	Базисные функции			m_T	Базисные функции	
		$A_{1/2}B_1$				$A_{1/2}B_0$	
(1)	$+3/2$	$D^{+1/2}$	T^{+1}	(7)	$+1/2$	$D^{+1/2}$	S^0
(2)	$+1/2$	$D^{+1/2}$	T^0	(8)	$-1/2$	$D^{-1/2}$	S^0
(3)	$+1/2$	$D^{-1/2}$	T^{+1}				
(4)	$-1/2$	$D^{+1/2}$	T^{-1}				
(5)	$-1/2$	$D^{-1/2}$	T^0				
(6)	$-3/2$	$D^{-1/2}$	T^{-1}				

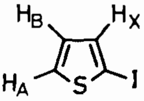
наруживаются в 1,2,4-трихлорбензоле (**87**), 2-фтор-4,6-дихлорфеноле (**88**), 2-иодтиофене (**89**) и стиролоксиде (**90**).



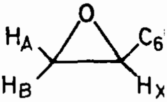
87



88

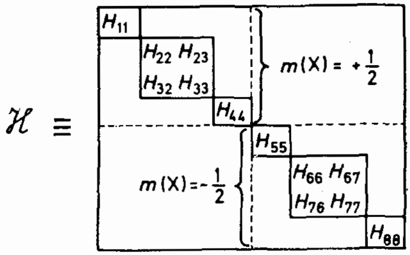


89



90

При анализе этих систем используется еще один важный принцип. Этот принцип, называемый *X-приближением*, основывается на том факте, что недиагональные элементы матрицы гамильтониана трехспиновой системы, относящиеся к состояниям с различными значениями квантовых чисел $m(X)$ ядра X, пренебрежимо малы по сравнению с диагональными элементами. Пренебрегая этими недиагональными элементами, получим существенно упрощенную матрицу гамильтониана:



(V.24)

где индексы матричных элементов соответствуют базисным функциям табл. V. 3.

Таблица V.3. Мультипликативные функции системы ABX

	$m_I(X)=+\frac{1}{2}$					$m_I(X)=-\frac{1}{2}$			
		A	B	X			A	B	X
	m_T					m_T			
(1)	$+\frac{3}{2}$	α	α	α	(5)	$+\frac{1}{2}$	α	α	β
(2)	$+\frac{1}{2}$	α	β	α	(6)	$-\frac{1}{2}$	α	β	β
(3)	$+\frac{1}{2}$	β	α	α	(7)	$-\frac{1}{2}$	β	α	β
(4)	$-\frac{1}{2}$	β	β	α	(8)	$-\frac{3}{2}$	β	β	β
		⇓					⇓		
(1)	$\alpha\alpha$			α	(5)	$\alpha\alpha$			β
(2)	$\cos\theta(\alpha\beta)+\sin\theta(\beta\alpha)$			α	(6)	$\cos\theta(\alpha\beta)+\sin\theta(\beta\alpha)$			β
(3)	$-\sin\theta(\alpha\beta)+\cos\theta(\beta\alpha)$			α	(7)	$-\sin\theta(\alpha\beta)+\cos\theta(\beta\alpha)$			β
(4)	$\beta\beta$			α	(8)	$\beta\beta$			β

В этой таблице базисные функции упорядочены по вели чине собственного значения $m_I(X)$ оператора $\hat{I}_Z(X)$. В резуль тате получаем два набора, каждый из которых состоит из че тырех функций. Эти наборы содержат мультипликативны функции AB-части спиновой системы, идентичные функция изолированных AB-систем, введенным ранее.

Таким образом, AB-часть спектра ABX состоит из дву ab-подспектров, для каждого из двух значений $m_I(X)$: $+1/$ и $-1/2$. Собственные значения E_1, E_4, E_5 и E_8 непосредственн получаются при подстановке соответствующих мультипликатив ных функций $\alpha\alpha\alpha$, $\beta\beta\alpha$, $\alpha\alpha\beta$ и $\beta\beta\beta$ в уравнение (V.2), а дл определения E_2, E_3, E_6 и E_7 необходимо только решить два де терминанта второго порядка.

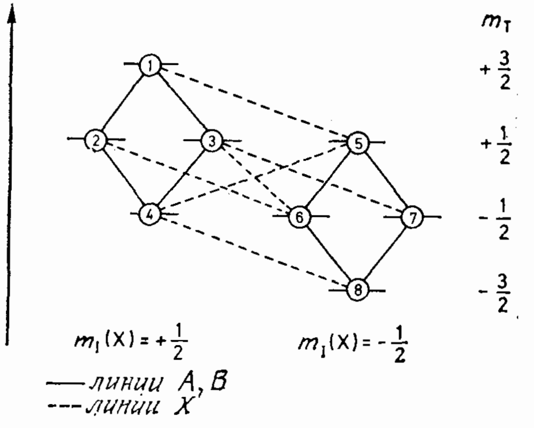


Рис. V.9. Диаграмм энергетических уровне для системы ABX.

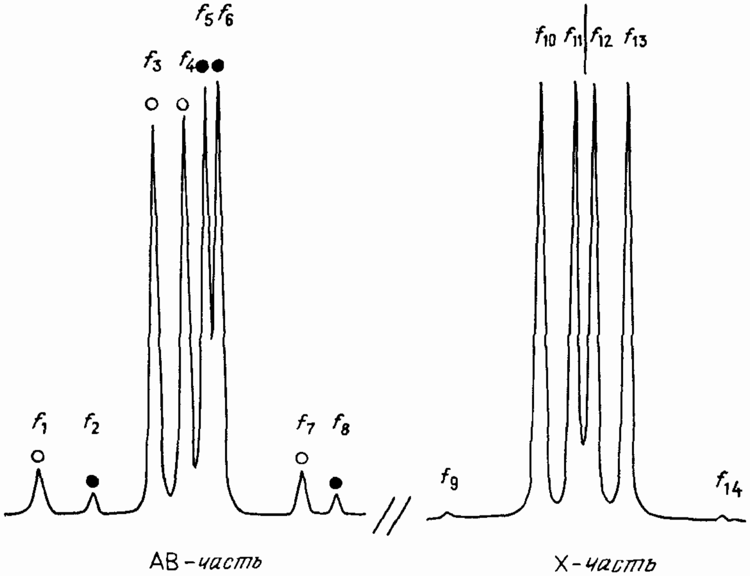


Рис. V.10. Система ABX с параметрами $\nu_0\delta(AB) = 5{,}0$ Гц, $J_{AB} = 8$ Гц, $J_{AX} = 4{,}2$ Гц и $J_{BX} = 1{,}8$ Гц. (Бови [1]).

Подспектры ab-типа в АВ-части спектра обозначены незачерненными и зачерненными кружками. Используемые параметры относятся к 2-хлор-3-аминопиридину.

Преимущество Х-приближения становится особенно наглядным на диаграмме энергетических уровней, показанной на рис. V.9. Для переходов внутри каждого подспектра ориентация спина ядра X остается неизменной.

Собственные значения $m_I(X)$ оператора $\hat{I}_Z(X)$ могут рассматриваться как хорошие квантовые числа, причем в качестве дополнительного правила отбора для линий АВ-части получим: $\Delta m_I(X) = 0$. Спектр не зависит от разностей частот $\nu_A - \nu_X$ и $\nu_B - \nu_X$.

В соответствии с проведенным анализом всего в спектре ABX-систем имеется 8 линий в АВ-части и шесть линий в Х-части. Из этих шести линий две линии, обусловленные переходами $\Psi_4 \rightarrow \Psi_5$ и $\Psi_6 \rightarrow \Psi_3$, являются комбинационными, и в общем случае они имеют малую интенсивность. Х-часть спектра симметрична относительно ν_X (рис. V.10).

Обсуждаемый нами принцип аппроксимации в общем случае утверждает, что для группы X_n, состоящей из n эквивалентных ядер, слабо связанных с ядрами других групп, собственные значения $m_I(X)$ оператора $\hat{F}_z(X)\left[= \sum_n \hat{I}_z(X)\right]$ представляют собой хорошие квантовые числа. Поэтому для ABX_2-системы можно ожидать появления трех подспектров ab-типа.

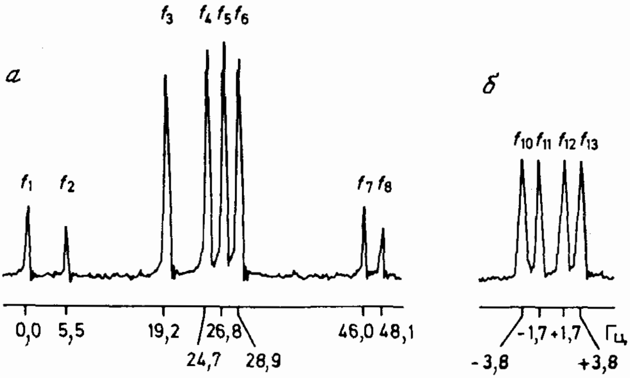


Рис. V. 11. ABX-спектр протонов 4-бром-3-*трет*-бутилциклопентен-2-она (**91**); 60 МГц [2].
а — AB-часть; *б* — X-часть (нуль шкалы лежит в более слабых полях); 60 МГц.

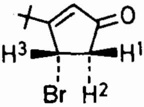
а для системы ABX_3 — четырех подспектров ab-типа. Относительные интенсивности этих подспектров могут быть получены из треугольника Паскаля (ABX, 1 : 1; ABX_2, 1 : 2 : 1; ABX_3, 1 : 3 : 3 : 1).

Если влияние ядра X рассматривается как возмущение первого порядка, то подспектры ab-типа характеризуются *эффективными ларморовыми частотами* ν^*. В частности, для ABX-системы имеем

$$\nu_a^* = \nu_A + m_I(X) J_{AX} = \nu_A \pm (1/2) J_{AX};$$
$$\nu_b^* = \nu_B + m_I(X) J_{BX} = \nu_B \pm (1/2) J_{BX} \qquad (V.25)$$

Этот подход называют *методом эффективных ларморовых частот*.

Анализ ABX-систем удобнее начинать с AB-части. При этом возникает задача обнаружения двух подспектров ab-типа и их анализа по правилам, приведенным в разд. 5.1. Для иллюстрации процедуры рассмотрим один пример. На рис. V. 11, *а* приведена AB-часть спектра ABX протонов H^1, H^2 и H^3 4-бром-3-*трет*-бутилциклопентен-2-она (**91**).



91

Мы видим, что интервал между линиями, равный 19,2 Гц, встречается четыре раза, а именно между парами линий $f_1 - f_3$, $f_5 - f_7$, $f_2 - f_4$ и $f_6 - f_8$. После учета относительных интенсивностей можно сделать следующее отнесение: ab-подспектр I — линии f_1, f_3, f_5 и f_7; ab-подспектр II — линии f_2, f_4, f_6 и f_8. Анализ этих подспектров в соответствии с правилами анализа AB-систем (разд. 5.1) приводит к следующим параметрам: I) $\nu_a^* = 13{,}6$ Гц, $\nu_b^* = 32{,}4$ Гц, $J_{ab} = 19{,}2$ Гц; II) $\nu_a^* = 20{,}1$ Гц, $\nu_b^* =$

$= 33{,}5$ Гц, $J_{ab} = 19{,}2$ Гц. Если мы применим соотношение (V. 25) для определения величин ν_A, ν_B, J_{AX} и J_{BX}, то получатся два решения, так как могут иметь место два способа отнесения эффективных ларморовых частот в подспектрах:

Решение 1		Решение 2	
$\nu_A = 16{,}9$ Гц	$J_{AX} = 6{,}5$ Гц	$\nu_A = 23{,}6$ Гц	$J_{AX} = 19{,}9$ Гц
$\nu_B = 33{,}0$ Гц	$J_{BX} = 1{,}1$ Гц	$\nu_B = 26{,}3$ Гц	$J_{BX} = -12{,}3$ Гц
	$\lvert J_{AB} \rvert = 19{,}2$ Гц		$\lvert J_{AB} \rvert = 19{,}2$ Гц

Это имеет место для любой системы ABX. Поэтому необходимо найти критерий получения правильного решения. Для этой цели можно использовать интенсивности линий в X-части спектра. Как мы уже указывали, X-часть спектра состоит из шести линий, симметрично расположенных относительно ν_X. Две из этих линий имеют относительную интенсивность 1 и расположены при частотах $\nu_X \pm (1/2)(J_{AX} + J_{BX})$. Таким образом, интервал между ними непосредственно дает сумму $J_{AX} + J_{BX}$. Эти линии относятся к переходам $\Psi_5 \rightarrow \Psi_1$ и $\Psi_8 \rightarrow \Psi_4$; они образуют подспектры X-типа с эффективными ларморовыми частотами

$$\nu_X^* = \nu_X + (1/2)(J_{AX} + J_{BX}) \quad \text{и} \quad \nu_X^* = \nu_X - (1/2)(J_{AX} + J_{BX})$$

В спектре соединения **91** наблюдаются только четыре линии примерно одинаковой интенсивности (рис. V. 11, *б*). Две из них, а именно f_{10} и f_{13}, имеют ожидаемое расщепление 7,6 Гц. Выбор правильного решения можно сделать с помощью расчетного

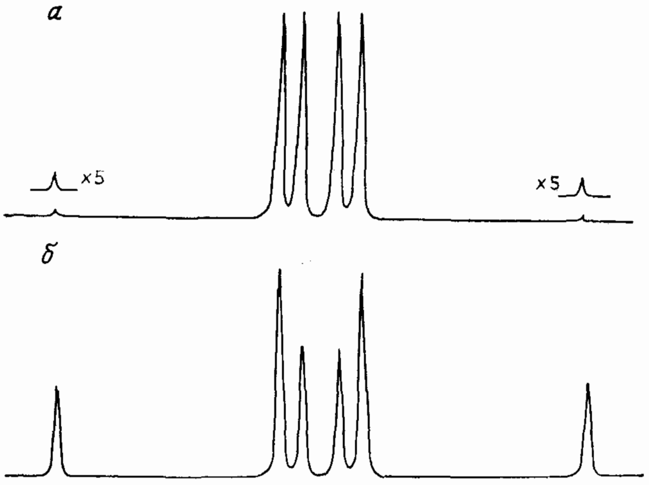


Рис. V. 12. X-части теоретических спектров соединения **91** для решений 1 (*а*) и 2 (*б*).

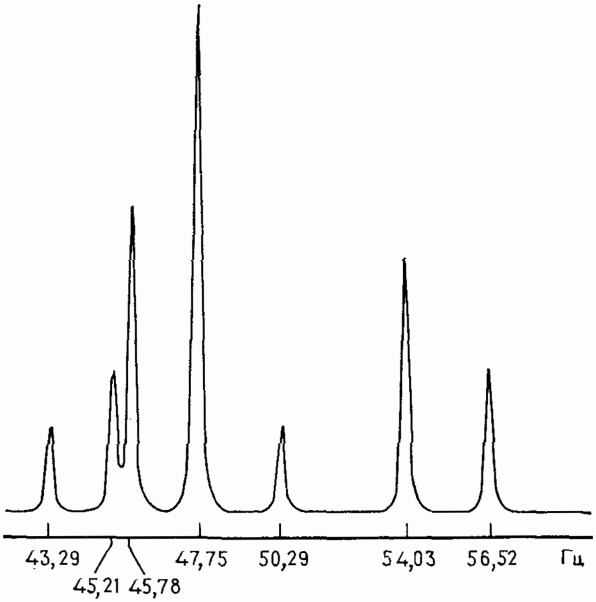


Рис. V. 13. Спектр ЯМР ^{1}H 2-фтор-4,6-дихлорфенола.

спектра (см. разд. 4.6 и 5.4). Теоретические спектры, полученные с помощью параметров решений 1 и 2, показаны на рис. V. 12. Видно, что частоты линий для обоих вариантов в самом деле практически совпадают, но интенсивности линий различаются весьма существенно. Следовательно, решение 2 можно отбросить.

Можно также провести полный расчет спектра и сравнить между собой относительные интенсивности линий f_{10} и f_{11} в X-части. Если положить интенсивность линии f_{10} равной 1, то интенсивность линии f_{11} дается уравнением

$$I_{11} = [f_9^2 - 0{,}25(J_{AX} - J_{BX})^2]/(f_9^2 - f_{11}^2) \qquad (V.26)$$

которое приводится здесь без доказательства. Поскольку линия f_9 в нашем случае не наблюдается, то уравнением (V. 26) нельзя воспользоваться.

Задача V. 11. Расчет по системе ABX для соединения **91** дает значение частоты линии f_9, равное 25,2 Гц, для обоих решений. Рассчитайте интенсивность линии f_{11} для обоих решений, используя уравнение (V. 26).

Решение 1 дает спектральные параметры для протонов $H^1 — H^3$. Однако анализ не дает указаний о том, какой из спектральных параметров — ν_A, ν_B и т. д.— относится к конкретному протону, и мы можем провести отнесение только

с помощью эмпирических корреляций, обсужденных в гл. IV. Кроме того, остается неопределенным знак константы J_{AB}.

Если протоны H^1 и H^2 имеют близкие резонансные частоты, то протон H^3 является X-протоном. Поскольку $J_{AX} \gg J_{BX}$, то на основании зависимости Карплуса — Конроя можно заключить, что $H^1 \equiv H_A$ и $H^2 \equiv H_B$ (разд. 2.2.1 гл. IV). Кроме того, константа J_{AB} должна быть отрицательной (разд. 2.1.2 гл. IV).

На примере ABX-системы мы впервые встречаемся со спектром, в котором с помощью уравнения (V. 25) могут быть определены *относительные знаки* двух констант спин-спинового взаимодействия. Для AB-системы спектр в соответствии с табл. V. 1 оказывается не зависящим от знака константы J_{AB}. В самом деле, если изменить знак J_{AB}, то произойдет изменение отнесения переходов, но вид спектра не изменится. Этот вывод верен и для системы AB_2.

Задача V. 12. Получите оба решения для системы ABX в 2-фтор-4,6-дихлорфеноле по спектру AB-части, приведенному на рис. V. 13.

Влияние относительных знаков констант J_{AX} и J_{BX} на спектр ABX-системы можно видеть из двух расчетных спектров, приведенных на рис. V. 14. Для обоих случаев использованы идентичные параметры, за исключением относительных знаков констант J_{AX} и J_{BX}. Заметим, что X-часть спектра также чувствительна к этому различию. В то же время внд спектра не зависит от знака J_{AB}.

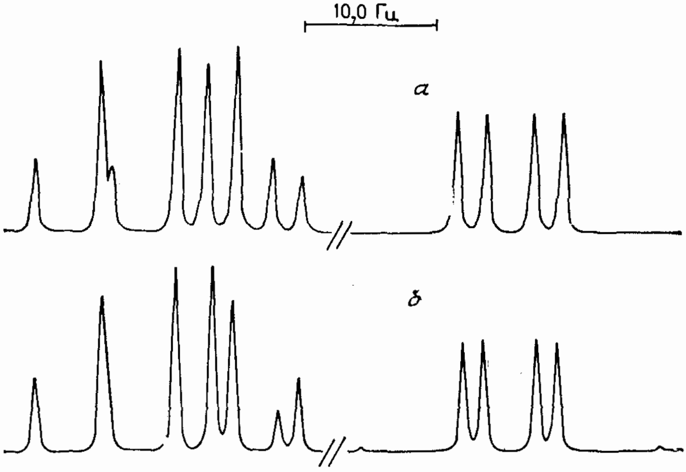


Рис. V. 14. Теоретические ABX-спектры.
а — $\nu_0\delta(AB)=10,0$ Гц, $J_{AB}=5,0$ Гц, $J_{AX}=6,0$ Гц, $J_{BX}=2,0$ Гц; б — $\nu_0\delta(AB)=10,0$ Гц, $J_{AB}=5,0$ Гц, $J_{AX}=6,0$ Гц, $J_{BX}=-2,0$ Гц.

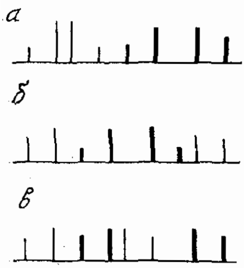


Рис. V. 15. Три типа AB-частей спектров спиновых систем ABX (см. текст).

Зависимость спектра ABX-типа от относительных знаков констант J_{AX} и J_{BX} приводит к выводу о том, что в общем случае должно быть три различных типа AB-частей спектра ABX. Эти случаи представлены на рис. V. 15. В случае *а* оба ab-подспектра отчетливо разделяются между собой. В этом случае знаки J_{AX} и J_{BX} должны быть одинаковыми. В случае *б* один ab-подспектр полностью входит в другой подспектр, и соответ-

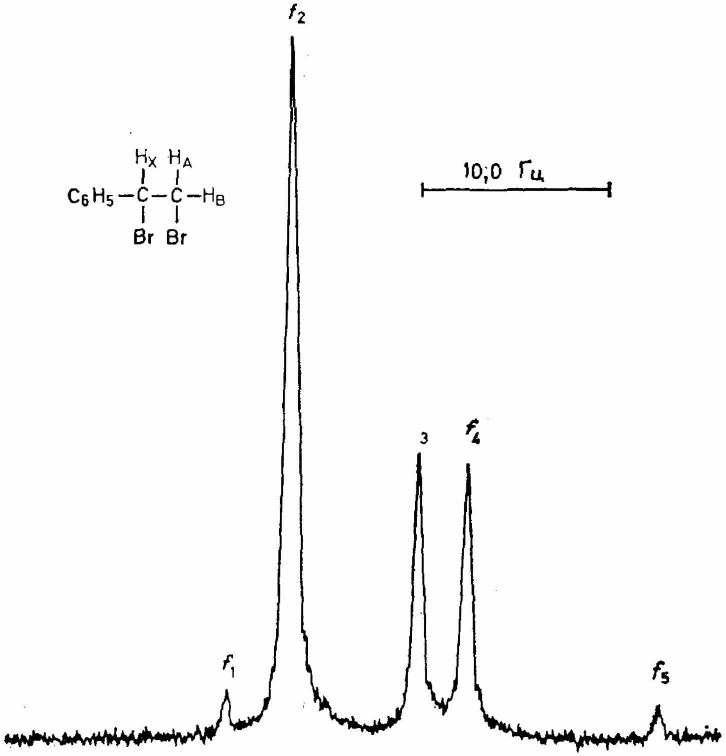


Рис. V. 16. AB-часть спектра ABX алифатических протонов 1,2-дибром-1-фенилэтана; 60 МГц.

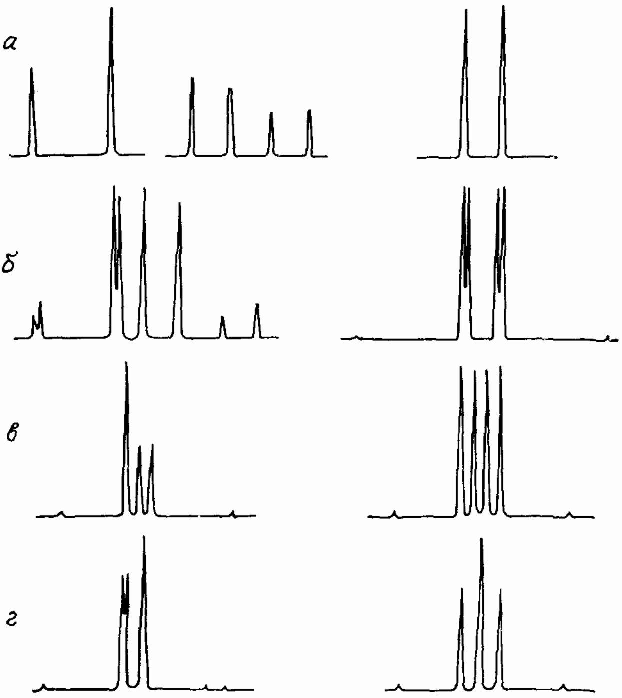


Рис. V. 17. Зависимость системы ABX от параметра $\nu_A - \nu_B$. (Шефер [3]).

Слева — AB-часть, справа — X-часть. Во всех случаях использовались следующие параметры: $J_{AB}=15{,}7$ Гц; $J_{AX}=0$ Гц и $J_{BX}=7{,}7$ Гц. Относительные химические сдвиги $\nu_0\delta$ (AB) составляют: 56,7 Гц (*а*), 18,7 Гц (*б*), 5,0 Гц (*в*) и −0,6 Гц (*г*). Расчетные спектры базируются на экспериментальных данных для 2-фурфурил-2-акролеина.

ственно для обоих решений знаки констант получаются разными. Наконец, в случае *в*, наиболее часто встречающемся, оба подспектра перекрываются, и тогда возможны как одинаковые, так и различные относительные знаки для констант J_{AX} и J_{BX}.

Могут встретиться случаи, когда наблюдаются не все 14 линий ABX-спектра. Иногда, например, один из ab-подспектров вырождается до обманчиво простого AB-спектра, т. е. до A_2-системы. Подобный пример приведен на рис. V. 16 для спектра 1,2-дибром-1-фенилэтана при 60 МГц. Здесь в AB-части спектра обнаруживается только 5 линий. Можно провести приближенный анализ такого спектра, так как константа J_{AB} измеряется по правому подспектру и это расщепление вычитается из частоты f_2, что даст значение частот внешних компонент второго ab-подспектра.

С помощью серий расчетных спектров (рис. V. 17) можно показать, что вид ABX-спектра зависит от разности частот

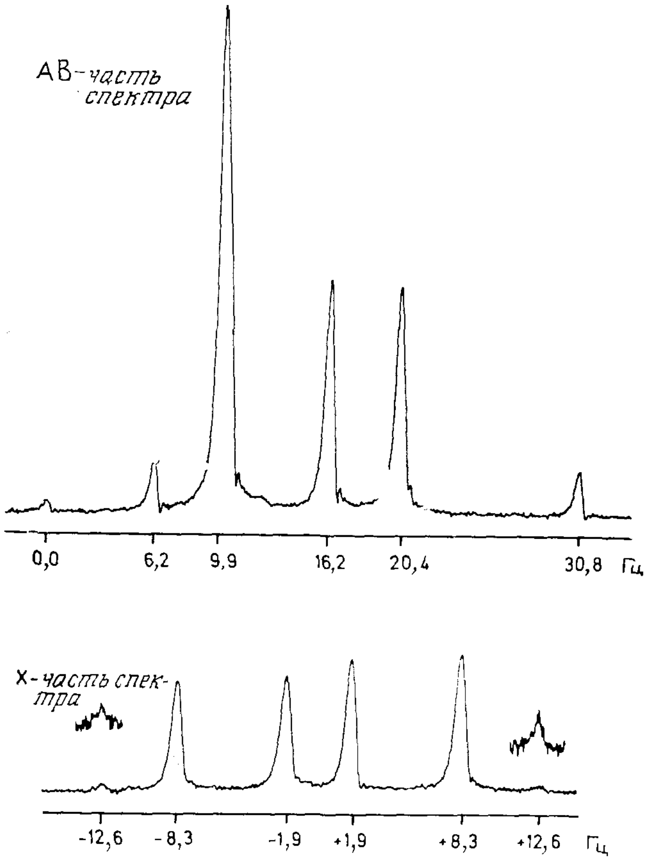


Рис. V. 18. ABX-спектр алифатических протонов в *L*-аспарагине (при 100 МГц). Х-часть расположена в более слабом поле.

$\nu_A - \nu_B$ между ядрами А и В. Как и ожидалось, не только АВ-часть, но и Х-часть спектра чувствительна к этому параметру. Для всех спектров константа J_{AX} полагалась равной нулю, и это требует дополнительного комментария. Мультиплетность в Х-части не является следствием спин-спинового взаимодействия ядра Х с ядрами А и В, как можно было бы думать, исходя из правил спектров первого порядка. Поэтому вывод о том, что $J_{AX} = J_{BX}$, нельзя сделать на основании «триплета», обнаруживающегося в случае *г*. Далее, дублеты в А-части спектра *б* не являются следствием спин-спинового взаимодействия ядер А и Х.

Наблюдающееся при этом явление назвали *виртуальным взаимодействием*, с тем чтобы показать, что мультиплетность

в X-части спектра ABX может быть более высокого порядка, чем это следует из простых правил спектров первого порядка. Это явление не ограничивается ABX-системами, а встречается в других случаях, когда одно ядро в системе сильно связанных ядер дополнительно взаимодействует с ядром, имеющим резко отличающуюся резонансную частоту. Однако в данном случае нет необходимости во введении каких-либо специальных обозначений; более того, оно было бы ошибочным, поскольку указанные примеры демонстрируют лишь только то, что правила спектров первого порядка нельзя применить при анализе ABX-систем; впрочем, это утверждение непосредственно следует и из матрицы гамильтониана (V. 24). Разумеется, виртуальное взаимодействие нельзя считать каким-то особым видом спин-спинового взаимодействия или каким-то особым свойством спиновой системы, требующим специальных методов анализа.

Задача V. 13. Проанализируйте ABX-спектр алифатических протонов L-аспарагина, приведенный на рис. V. 18.

Анализ систем ABC, часто получаемых для винильных групп, оказывается более сложным. В этом случае не применимы никакие упрощающие условия, и можно наблюдать максимальное число (до пятнадцати) теоретически возможных переходов. Известны процедуры прямого анализа этих спектров, однако их рассмотрение не входит в задачу этой книги.

5.3. Четырехспиновые системы

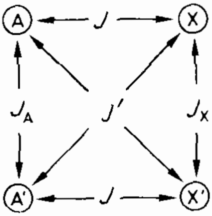
В качестве базиса для четырехспиновой системы будем использовать шестнадцать мультипликативных функций:

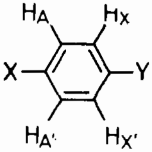
$m_T=+2$	$m_T=+1$	$m_T=0$	$m_T=-1$	$m_T=-2$
(1) αααα	(2) αααβ	(6) ααββ	(12) αβββ	(16) ββββ
	(3) ααβα	(7) αβαβ	(13) βαββ	
	(4) αβαα	(8) βααβ	(14) ββαβ	
	(5) βααα	(9) βαβα	(15) βββα	
		(10) ββαα		
		(11) αββα		

В общем случае определение параметров системы — четырех химических сдвигов и шести констант спин-спинового взаимодействия — требует решения одного детерминанта шестого порядка и двух детерминантов четвертого порядка. Для системы типа AA′XX′, которая будет рассмотрена далее, анализ

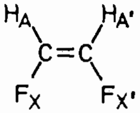
может быть, однако, существенно упрощен, если использовать принципы, которые мы обсуждали в предыдущих разделах.

Если ограничиться рассмотрением небольшого числа примеров, то системы типа AA′XX′ встречаются в таких молекулах, как *пара*-дизамещенные бензолы (**92**), фуран (**2**) и 1,2-дифторэтилен (**93**).





92



93

Вследствие *химической* эквивалентности двух ядер A и двух ядер X, а также вследствие молекулярной симметрии эти системы характеризуются только двумя резонансными частотами и четырьмя константами спин-спинового взаимодействия: ν_A, ν_X; $J_{AA'}(=J_A)$, $J_{XX'}(=J_X)$, $J_{AX}(=J)$ и $J_{AX'}(=J')$.

Вид спектра AA′XX′-систем по определению не зависит от разности $\nu_A - \nu_X$. Хорошо разрешенный спектр содержит двадцать линий: 10 в AA′-части и 10 в XX′-части. Они расположены симметрично относительно центра; кроме того, AA′- и XX′-части симметричны относительно ν_A и ν_X соответственно. Поскольку $J \neq J'$, ядра групп A и X являются *магнитно* неэквивалентными. Это означает, что, несмотря на большой относительный химический сдвиг $(\nu_0\delta = \nu_A - \nu_X)$, мы не можем использовать правила первого порядка для анализа спектра. Последние применимы только для особого случая $J = J'$, приводящего к системе A_2X_2. В этом случае наблюдаются два триплета с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1.

Для построения диаграммы энергетических уровней системы AA′XX′ обратимся к известным функциям для случая A_2: s_{+1}, s_0, s_{-1} и a_0 (см. табл. V.1); эти функции могут быть использованы в качестве базисных для групп AA′ и XX′ вследствие симметрии системы AA′XX′. Составляя все возможные произведения, мы получим базисные функции для случая четырех спинов: $\phi_1 = s_{+1}(AA')\times s_{+1}(XX')$; $\phi_2 = s_0(AA')\times s_{+1}(XX')$ и т. д. Если мы упорядочим эти произведения в соответствии с их симметрией *, полным спином и значением магнитного квантового числа $m_T(XX')$ группы XX′, то получим систему, приведенную на схеме V.2 для описания AA′-части. Полностью

* В соответствии с общим правилом произведения симметричных функций являются симметричными, произведения антисимметричных функций — также симметричными, произведения симметричной и антисимметричной функций являются антисимметричными.

Схема V.2

m_T	Симметричные мультипликативные функции			
+2	(1) $s_{+1}(AA')\,s_{+1}(XX')$			
+1	(2) $s_0\,(AA')\,s_{+1}(XX')$	(4) $s_{+1}(AA')\,s_0(XX')$		
0	(3) $s_{-1}(AA')\,s_{+1}(XX')$	(5) $s_0\,(AA')\,s_0(XX')$	(6) $a_0(AA')\,a_0(XX')$	(8) $s_{+1}(AA')\,s_{-1}(XX')$
−1		(7) $s_{-1}(AA')\,s_0(XX')$		(9) $s_0\,(AA')\,s_{-1}(XX')$
−2				(10) $s_{-1}(AA')\,s_{-1}(XX')$
$m_T(XX')$	+1 Подспектр a_2	0 Подспектр ab		−1 Подспектр a_2
m_T	Антисимметричные мультипликативные функции			
1	(11) $a_0\,(AA')\,s_{+1}(XX')$	(12) $s_{+1}(AA')\,a_0(XX')$		
0		(13) $a_0(AA')\,s_0(XX')$	(14) $s_0(AA')\,a_0(XX')$	
−1		(15) $s_{-1}(AA')\,a_0(XX')$		(16) $a_0(AA')\,s_{-1}(XX')$
$m_T(XX')$	+1	0 Подспектр ab		−1

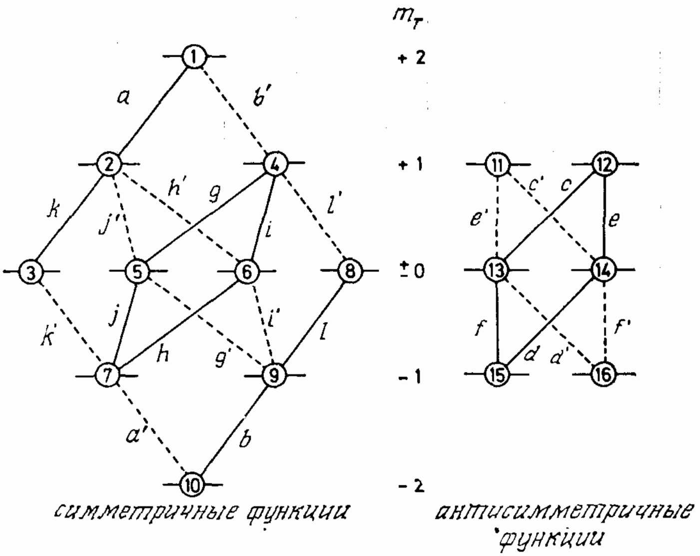
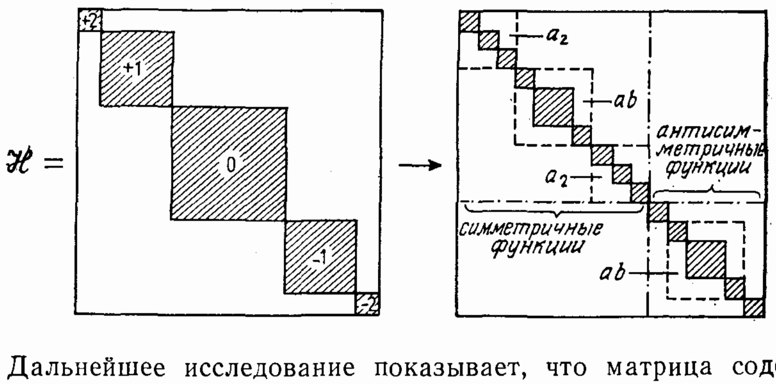


Рис. V.19. Энергетическая диаграмма системы AA'XX'.

аналогичная схема получается для XX'-части, если упорядочение производится в соответствии со значением $m_T(AA')$.

Таким образом, матрица гамильтониана четырехспиновой системы в данном случае чрезвычайно упрощается. Вместо подматрицы 6×6 и двух подматриц 4×4 она содержит только две подматрицы 2×2; остальные элементы представляют собой матрицы 1×1 и поэтому сразу дают точные величины собственных значений:



Дальнейшее исследование показывает, что матрица содержит только подматрицы (блоки), которые известны для систем A_2 и AB, и в экспериментальном спектре для AA'- и XX'-частей следует ожидать появления двух подспектров типа a_2 и двух

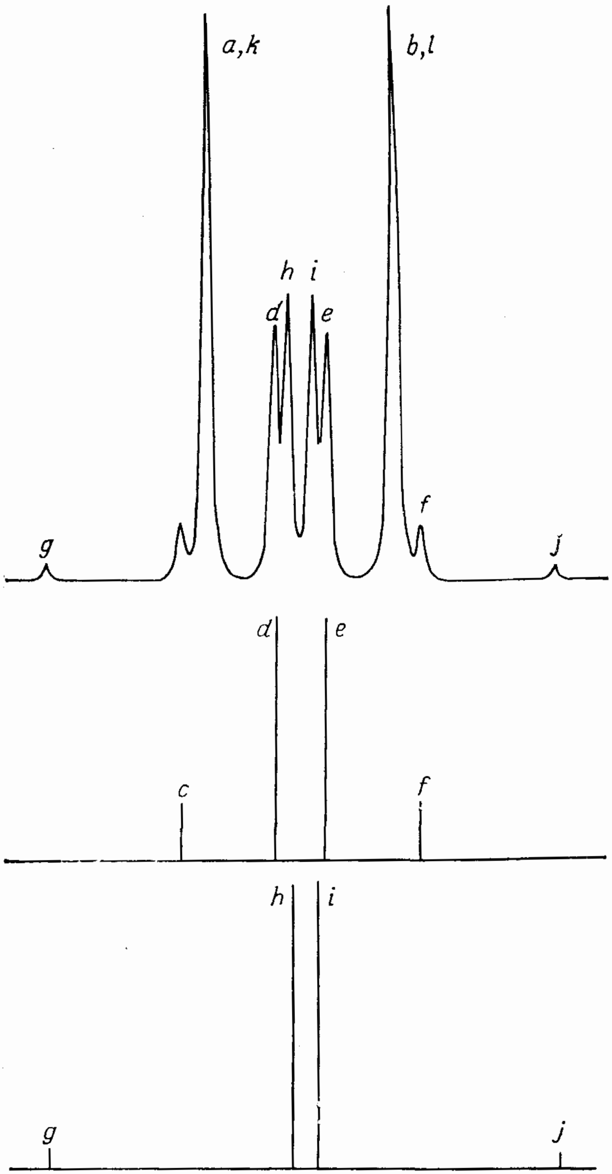


Рис. V. 20. Половина спектра системы AA′XX′.

Для более четкого выделения ab-подспектров (антисимметричного *c*, *d*, *e*, *f* и симметричного *g*, *h*, *i*, *j*) они изображены раздельно.

Таблица V. 4. Собственные значения для системы AA′XX′

(1) $\nu_A+\nu_X+\frac{1}{2}N+\frac{1}{4}K$	(7) $-\nu_A+\frac{1}{4}K$	(11) $\nu_X-\frac{1}{4}K-\frac{1}{2}M$
(2) $\nu_X+\frac{1}{4}K$	(8) $\nu_A-\nu_X-\frac{1}{2}N+\frac{1}{4}K$	(12) $\nu_A-\frac{1}{4}K+\frac{1}{2}M$
(3) $-\nu_A+\nu_X-\frac{1}{2}N+\frac{1}{4}K$	(9) $-\nu_X+\frac{1}{4}K$	(15) $-\nu_A-\frac{1}{4}K+\frac{1}{2}M$
(4) $\nu_A+\frac{1}{4}K$	(10) $-\nu_A-\nu_X+\frac{1}{2}N+\frac{1}{4}K$	(16) $-\nu_X-\frac{1}{4}K-\frac{1}{2}M$

подспектров типа ab. В сумме это дает 12 A-переходов и 12 X-переходов, 8 из которых (четыре пары) вырождены; таким образом, число экспериментально наблюдаемых линий равно 20 (по 10 в каждой половине спектра). Диаграмма энергетических уровней имеет структуру, приведенную на рис. V. 19.

Как мы уже отмечали, спектр симметричен относительно центра $(\nu_A+\nu_X)/2$, и поэтому можно ограничиться рассмотрением одной его половины. Для этой цели на рис. V. 20 приведена AA′-часть теоретического спектра, который был рассчитан для следующих значений параметров: $J_A = 9$ Гц, $J_X = 4$ Гц, $J = 8$ Гц и $J' = 2$ Гц. Маркировка линий проведена в соответствии с номенклатурой, введенной Дишлером; эта номенклатура воспроизводится на рис. V. 19. Мы можем провести однозначное отнесение линий a, k и b, l к системам a_2 вследствие их высокой интенсивности. Две системы ab представлены линиями c, d, e, f и g, h, i, j соответственно.

Теперь следует установить связь между спектральными параметрами подспектров (ν_a, ν_b и J_{ab}) и параметрами системы AA′XX′ (J_A, J_X, J и J'). Для этого необходимо вычислить собственные значения функций, включенных в схему V. 2. За исключением четырех мультипликативных функций ϕ_5, ϕ_6, ϕ_{13} и ϕ_{14}, все остальные функцни уже являются собственными функциями гамильтониана, и соответствующие энергии могут быть получены непосредственно с помощью уравнения (V. 2). Полезно использовать следующие сокращенные обозначения:

$$J_A+J_X=K,\ J_A-J_X=M,\ J+J'=N,\ J-J'=L \quad \text{(V.27)}$$

Тогда мы получим энергии, приведенные в табл. V. 4.

Задача V. 14. Проверьте результаты, приведенные в табл. V. 4.

Состояния (5) и (6) и (13) и (14) смешиваются. Их энергии должны поэтому определяться вариационным методом. Кроме диагональных элементов $H_{kk} = \langle\phi_5|\mathcal{H}|\phi_5\rangle$ и $\langle\phi_6|\mathcal{H}|\phi_6\rangle$, $\langle\phi_{13}|\mathcal{H}|\phi_{13}\rangle$ и $\langle\phi_{14}|\mathcal{H}|\phi_{14}\rangle$ необходимо

вычислить недиагональные элементы $H_{kl} = <\phi_5|\mathcal{H}|\phi_6>$ и $<\phi_{13}|\mathcal{H}|\phi_{14}>$. Используя равенство $H_{kl} = H_{lk}$, получим в качестве детерминантов для симметричного подспектра

$$\begin{vmatrix} (1/4)K - E & (1/2)L \\ -(1/2)L & -(3/4)K - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (V.28)$$

и после прибавления $(1/4)(K - M)$ к диагональным элементам — детерминант

$$\begin{vmatrix} -(3/4)M - E & -(1/2)L \\ -(1/2)L & (1/4)M - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (V.29)$$

для антисимметричного случая. Энергии состояний (5) и (6) или (13) и (14) определяются тогда выражениями

$$E_{5,6} = -(1/4)K \pm (1/2)\sqrt{K^2 + L^2};$$
$$E_{13,14} = -(1/4)M \pm (1/2)\sqrt{M^2 + L^2}$$

Если сравнить эти выражения с решениями для собственных значений E_2 и E_3 системы AB (разд. 4.4), то становится совершенно очевидным, что параметры K и M представляют собой эффективные константы спин-спинового взаимодействия симметричного и антисимметричного подспектров ab и что два ab-подспектра характеризуются эффективной разностью химических сдвигов $\nu_0\delta = L$.

Используя данные табл. V.4 и вычитая $(1/4)(K-M)$ из собственного значения $E_{13,14}$, получают энергии переходов для линий системы AA′XX′; они приведены в табл. V.5. С другой стороны, при прямом анализе системы AA′XX′ центральной проблемой является идентификация подспектров. Если эта проблема решена, то можно применить соотношения, выведенные для систем AB и A_2; при этом справедливы следующие уравнения:

$$N = a - b = k - l; \quad K = g - h = i - j \qquad (V.30)$$
$$M = c - d = e - f; \quad L = \sqrt{(h - i)(g - j)} = \sqrt{(c - f)(d - e)}$$

Кроме того,

$$\nu_A\ (\text{или}\ \nu_X) = (1/2)(a + b) = (1/2)(k + l)$$
$$J_A = (1/2)(K + M); \quad J_X = (1/2)(K - M); \quad J = (1/2)(N + L);$$
$$J' = (1/2)(N - L) \qquad (V.31)$$

Задача V.15. Проанализируйте AA′-часть спектра системы AA′XX′, приведенного на рис. V.21.

Задача V.16. На рис. V.22 показана AA′-часть системы AA′XX′ протонов H[1] — H[4] в 2-метилбензтриазоле. Попытайтесь проанализировать эту систему, используя процедуры, описанные выше для системы AA′XX′.

Таблица V.5. Энергии переходов в AA′-части спектра системы AA′XX′

Переход	Соответствующие энергетические уровни	Частота (относительно ν_A)
a	(2) → (1)	$\frac{1}{2}N$
b	(10) → (9)	$-\frac{1}{2}N$
c	(13) → (12)	$\frac{1}{2}M-\frac{1}{2}\sqrt{M^2+L^2}$
d	(15) → (14)	$-\frac{1}{2}M-\frac{1}{2}\sqrt{M^2+L^2}$
e	(14) → (12)	$\frac{1}{2}M+\frac{1}{2}\sqrt{M^2+L^2}$
f	(15) → (13)	$-\frac{1}{2}M+\frac{1}{2}\sqrt{M^2+L^2}$
g	(5) → (4)	$\frac{1}{2}K-\frac{1}{2}\sqrt{K^2+L^2}$
h	(7) → (6)	$-\frac{1}{2}K-\frac{1}{2}\sqrt{K^2+L^2}$
i	(6) → (4)	$\frac{1}{2}K+\frac{1}{2}\sqrt{K^2+L^2}$
j	(7) → (5)	$-\frac{1}{2}K+\frac{1}{2}\sqrt{K^2+L^2}$
k	(3) → (2)	$\frac{1}{2}N$
l	(9) → (8)	$-\frac{1}{2}N$

В связи с анализом спектров системы AA′XX′, рассмотренным ранее, следует подчеркнуть несколько важных моментов. При анализе системы AA′XX′ можно провести дифференциацию параметров N и L, но не параметров K и M. Это следует из того факта, что мы не можем определить, какой ab-спектр следует отнести к симметричным, а какой — к антисимметричным переходам. Как мы увидим далее, эта трудность может быть, однако, преодолена, если использовать метод двойного резонанса. Таким образом, в системе AA′XX′ обычно можно определить только относительные знаки констант J и J'. Отнесение параметров, получаемых при анализе, к рассматриваемой спиновой системе заслуживает особого внимания. Спектр не изменяется, если мы поменяем местами ν_A и ν_X, поэтому ни

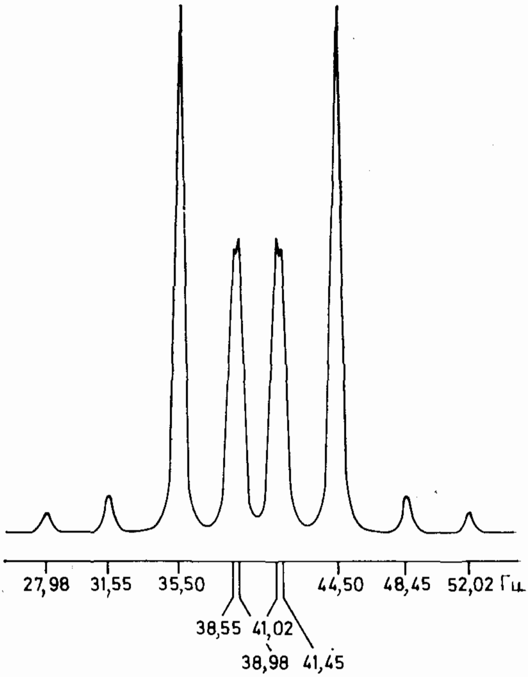


Рис. V. 21. AA′-часть спектра спиновой системы AA′XX′

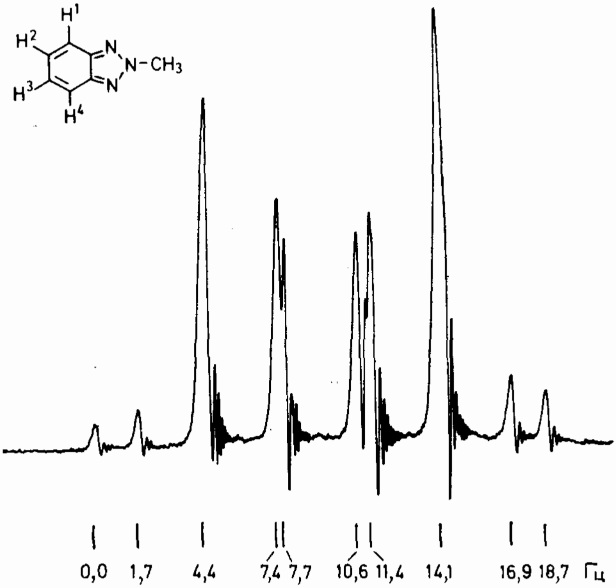


Рис. V. 22. Спектр ЯМР ¹H 2-метилбензтриазола (приводится только левая половина спектра).

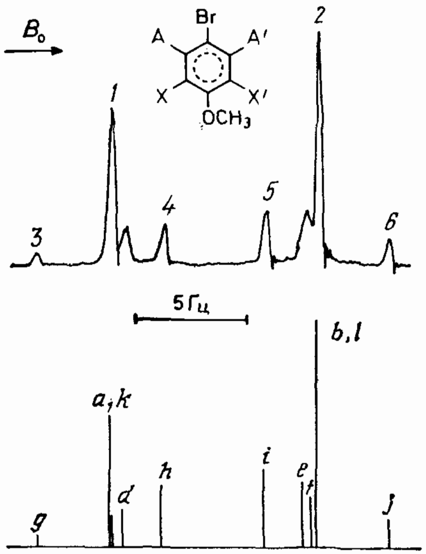


Рис. V. 23. АА′-часть ЯМР-спектра системы АА′ХХ′ ароматических протонов 4-броманизола при 60 МГц (Грант и сотр. [4]).

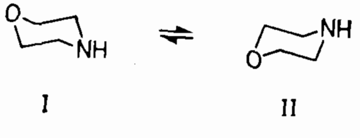
отнесение резонансных частот, ни отнесение констант спин-спинового взаимодействия J_A и J_X, а также J и J' не является однозначным. Эта проблема может быть, однако, в большинстве случаев легко решена путем сравнения результатов расчета с известными величинами, полученными для родственных соединений.

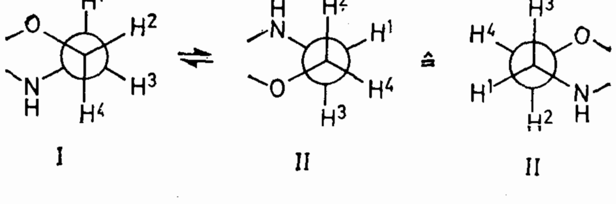
Опираясь на правила, установленные нами для систем АА′ХХ′, можно обсудить теперь *мультиплетность* и *распределение интенсивностей* линий в некоторых типичных случаях. Что касается протонных спектров, то следует подчеркнуть, что критерий соответствия системе АА′ХХ′ (очень большая разность химических сдвигов между ядрами А и Х) не всегда строго выполняется, как, например, в случае 2-метилбензтриазола. Строго такие системы следовало бы классифицировать как АА′ВВ′; их характеристики будут вкратце рассмотрены в разд. 5.3.2. Но для рассматриваемых здесь примеров обработка спектров в рамках формализма систем АА′ХХ′ является очень хорошим приближением, и последующее обсуждение подтверждает тот факт, что наиболее характерные черты систем АА′ХХ′ проявляются и в системах АА′ВВ′.

В качестве первого примера рассмотрим спектр *пара*-дизамещенных бензолов типа **92**. Характерной для этого класса соединений является АА′-часть четырехспиновой системы ароматических протонов в 4-броманизоле, приведенная на рис. V. 23. Этот спектр можно легко интерпретировать, опираясь на величины констант спин-спинового взаимодействия, ожи-

даемые для этой молекулы. Здесь параметр N содержит относительно большую *орто*-константу (J) и малую *пара*-константу (J'). Следовательно, два a_2-подспектра, разделенные интервалом 7—9 Гц (см. табл. II.2), могут быть сразу же отнесены к интенсивным линиям *1* и *2*. Параметр L должен иметь величину 5—7 Гц, поскольку он представляет собой разность *орто*- и *пара*-констант. Эффективные константы спин-спинового взаимодействия в ab-подспектрах — параметры K и M — сильно различаются для рассматриваемого случая, поскольку две остающиеся *мета*-константы (J_A и J_X) близки по величине. Поэтому M меньше 1 Гц, а для K можно ожидать величины 4—6 Гц. Тогда симметричный ab-квартет (g, h, i и j) может быть отнесен к линиям *3*, *4*, *5* и *6*. В антисимметричном ab-подспектре видны только внутренние линии (d и e). Внешние линии (c и f) совпадают с подспектром a_2, а вследствие этого параметр M можно определить только приблизительно. Для того чтобы спектр обсуждаемого здесь типа имел характеристичный вид, очень важно, чтобы химический сдвиг между двумя парами протонов, находящимися в *орто*-положении к атому брома и к метоксильной группе, был достаточно велик. Если заместители X и Y становятся близкими по своему влиянию на протонные химические сдвиги, то $\nu_0\delta$ уменьшается и, следовательно, X-приближение становится неприменимым. Вид спектра усложняется, и он приближается к AA′BB′-типу.

В случае *замещенных этанов* XCH_2CH_2Y также наблюдаются спектры типа AA′XX′. В качестве примера рассмотрим морфолин. При комнатной температуре происходит быстрая инверсия кольца (I ⇄ II), которая эффективно приводит сложную четырехспиновую систему протонов групп CH_2CH_2 к системе AA′XX′.





Если использовать ньюменовские проекции для представления этих конформаций, то можно видеть, что:

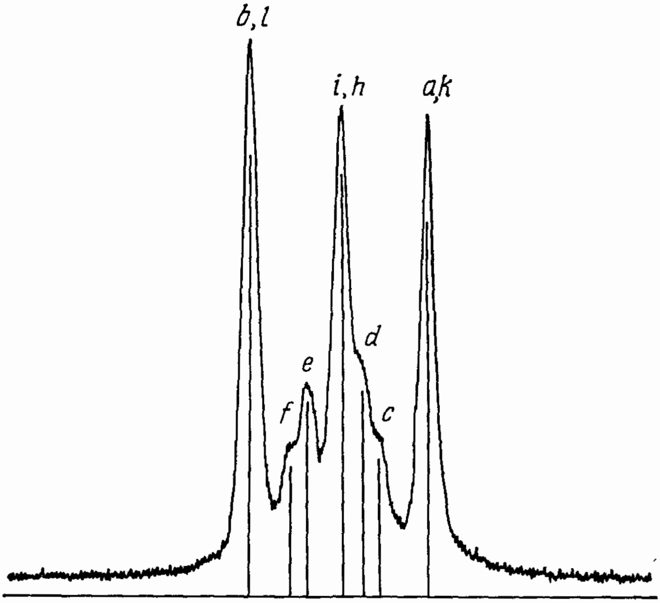


Рис. V. 24. XX′-часть ЯМР-спектра AA′XX′-системы метиленовых протонов в морфолине при 100 МГц.

1. Равновесие I ⇄ II приводит к обмену протонов H^1 и H^2 с H^3 и H^4 соответственно, и, следовательно, $\nu_1 = \nu_3 = \nu_A$; $\nu_2 = \nu_4 = \nu_X$.

2. Кроме двух геминальных констант $J_{13} = J_A$ и $J_{24} = J_X$ наблюдаются еще только две усредненные во времени константы, а именно

$$J = (1/2)[J_{14}(I) + J_{14}(II)] = (1/2)(J_{транс} + J_{гош}) =$$
$$= (1/2)[J_{23}(I) + J_{23}(II)] = (1/2)(J_{транс} + J_{гош})$$
$$J' = (1/2)[J_{12}(I) + J_{12}(II)] = (1/2)(J'_{гош} + J''_{гош}) =$$
$$= (1/2)[J_{34}(I) + J_{34}(II)] = (1/2)(J''_{гош} + J'_{гош})$$

Таким образом, критерий для систем AA′XX′ выполняется. Вид спектра в этом случае определяется большими геминальными константами, имеющими величину около —10 Гц. Следовательно, из всех параметров K, L, M и N только параметр K становится очень большим, а параметр M как разность между двумя большими величинами становится относительно малым. Так как $J > J'$, то $N > L$. Поэтому в симметричном квартете ab-подспектра можно легко отнести только внутренние линии h и i, которые иногда вырождаются до синглета; антисим-

метричный квартет должен приближаться по виду к системе AX (рис. V. 24). В случае $M \approx 0$ этот квартет вырождается до дублета. Параметр K определить невозможно, и поэтому доступна только разность (M) констант J_A и J_X.

Специальный случай обманчиво простых спектров AA′XX′ обнаруживается в фуране (см. рис. II. 19, *в*). Ошибочная интерпретация этого спектра как спектра типа A_2X_2 приводит к выводу о том, что $J = J'$, т. е. что $L = 0$. Это в свою очередь является условием магнитной эквивалентности ядер A и X. В данном случае это не может быть правильным, поскольку, если бы это было так, отношение интенсивностей в обоих триплетах должно было бы составлять 1 : 2 : 1. Простой вид спектра обусловлен в основном двумя причинами. Во-первых, внутренние линии подспектра ab (*d*, *e*, *h* и *i*) расположены так тесно, что их не удается разрешить. Во-вторых, интенсивности внешних линий симметричного ab-подспектра лежат ниже пределов обнаружения. Вдобавок к этому внешние линии антисимметричного квартета имеют также низкую интенсивность и расположены очень близко к интенсивным линиям *a* и *k* или *b* и *l*. Запись спектра с высоким усилением выявляет это совершенно отчетливо (рис. V. 25).

Другой тип обманчиво простой системы AA′XX′ встречается в том случае, когда J_A или J_X близки к нулю. В этом случае K становится почти равным M ($K \approx M$) и ab-подспектры вырождаются таким образом, что в AA′- и XX′-частях появляется

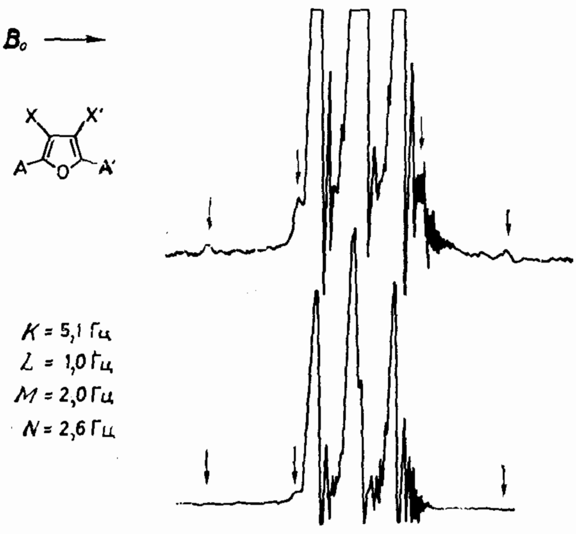


Рис. V. 25. Спектр ЯМР ^{1}H фурана при 60 МГц (Грант и сотр. [4]) AA′-часть

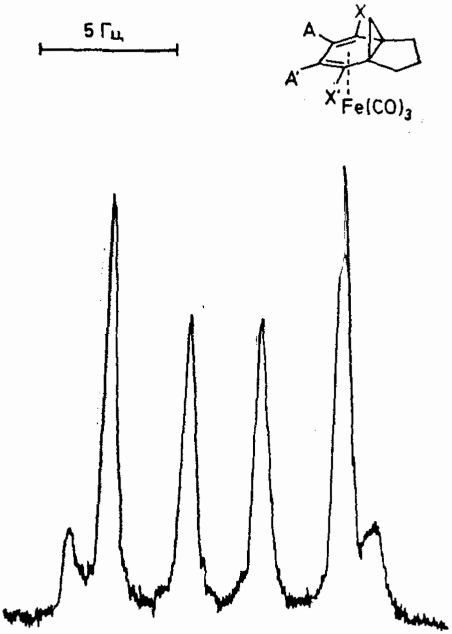


Рис. V. 26. Половина спектра AA′XX′-системы олефиновых протонов трицнкло[4.3.1.0^{1,6}]декадиен-2,4-железотрикарбонила (Блек [5]).

только по 6 линий. Примером этого является спектр олефиновых протонов железотрикарбонильного комплекса трицикло-[4.3.1.0^{1,6}]декадиена-2,4 (рис. V. 26).

Если относительный химический сдвиг между ядрами A и X уменьшается, то спектр переходит постепенно из типа AA′XX′ в тип AA′BB′. В этом случае он становится чувствительным к разности химических сдвигов $\nu_0\delta(AB)$, и первым признаком отклонения системы от типа AA′XX′ является изменение интенсивностей линий.

В случае 4-броманизола (см. выше) эти изменения интенсивностей проявляются как эффект крыш на линиях *1* и *2*, которого не должно наблюдаться, как показывает рис. V. 20 для чистой системы AA′XX′. Впрочем, ошибка, которая возникает при использовании формализма AA′XX′, еще невелика. При дальнейшем уменьшении относительного химического сдвига ошибка быстро возрастает, и в конечном счете мы должны будем корректно рассчитывать спиновую систему как систему AA′BB′. В этом случае собственные значения $m_T(BB')$ уже не являются хорошими квантовыми числами; рассмотрение схемы V. 2 показывает, что в ходе анализа такой системы необходимо решить детерминант четвертого порядка. Поэтому *прямой* анализ системы AA′BB′ кажется *невозможным*. Можно показать, однако, что четыре неизвестных собственных знач

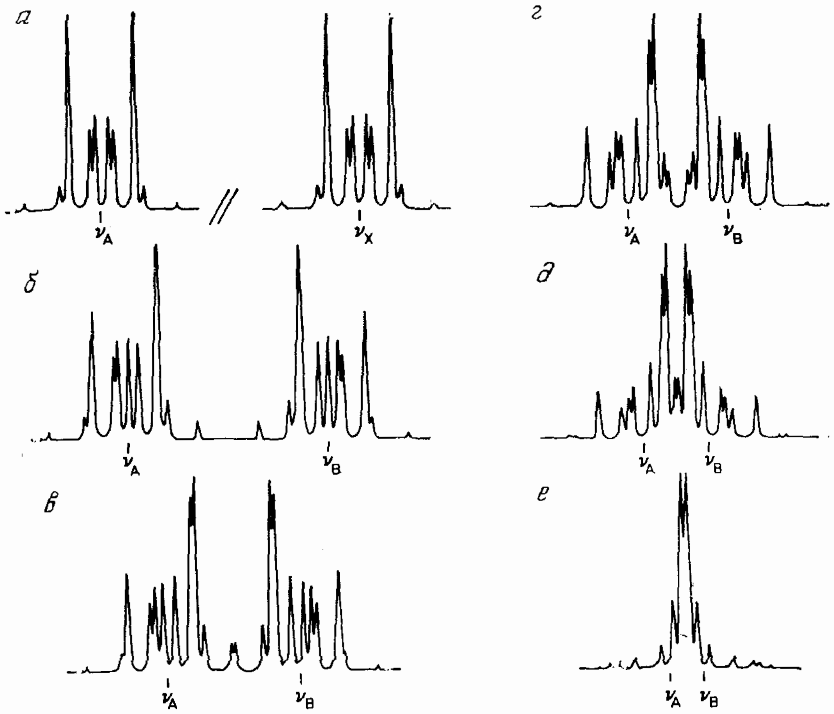


Рис. V. 27. Зависимость AA′BB′ спектра от разности химических сдвигов $\nu^0\delta$(AB).

Рис. V. 27. *а* — AA′XX′ — предельный случай; *б* — $\nu_0\delta = 30$ Гц; *в* — $\nu_0\delta = 20$ Гц; *г* — $\nu_0\delta = 15{,}0$ Гц; *д* — $\nu_0\delta = 10{,}0$ Гц; *е* — $\nu_0\delta = 5$ Гц. Во всех случаях использованы следующие параметры $J = 8{,}2$ Гц, $J' = 1{,}5$ Гц, $J_A = 7{,}5$ Гц и $J_B = 3{,}0$ Гц.

ния для состояний (3), (5), (6) и (8) могут быть исключены из рассмотрения. Не входя в детали этой процедуры, следует лишь сказать, что она позволяет получить уравнения, которые связывают *измеряемые частоты линий непосредственно с* параметрами спектра (см. гл. XI). Таким образом, прямой анализ возможен также и для спектров типа AB′BB′.

Экспериментально систему AA′BB′ можно распознать по распределению интенсивностей, о чем уже упоминалось выше: интенсивность линий, расположенных поблизости от центра $(\nu_A + \nu_B)/2$, постепенно возрастает за счет интенсивности внешних линий. Следовательно, в системе AA′BB′ наблюдается «эффект крыш», но он симметричен относительно центра. Кроме того, переходы *a* и *k* или *b* и *l* становятся уже невырожденными, и поэтому каждая половина спектра состоит из 12 *линий*. На рис. V. 27 показан переход от предельного случая AA′XX′ к случаю AA′BB′; приведен ряд расчетных спектров,

в которых относительный химический сдвиг уменьшается при сохранении исходных значений констант спин-спинового взаимодействия.

5.4. ЭВМ-анализ

Как уже отмечалось ранее, компьютеры играют важную роль при анализе сложных спектров, возникающих от спиновых систем невысокой симметрии или от систем, содержащих большое количество ядер. В этих случаях описанные выше упрощения не применимы, и для решения проблемы собственных значений используются ЭВМ-программы. Кроме того, результаты, полученные при прямом анализе спиновых систем, всегда проверяются при сравнении расчетного спектра с экспериментальным. Это сравнение является строгим тестом, так как можно моделировать и форму линии сигнала ЯМР. На рис. V. 28 такое сравнение проводится для спектра олефиновых протонов 9,10-дикарбоэтокси-9,10-дигидронафталина.

Решение проблемы собственных значений, формализм которого был изложен в разд. 4, состоит в расчете частот и интенсивностей переходов на основе заданного набора химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия; указанная процедура может быть легко запрограммирована. Для сложных спектров в общем случае нельзя получить точные уравнения для расчета параметров, поэтому в этих случаях за основу ЭВМ-анализа принимают метод проб и ошибок. На основании анализа известных данных для модельных соединений и, возможно, с помощью распознавания знакомых деталей экспериментальных спектров — например, находя повторяющиеся интервалы между линиями — устанавливают набор пробных параметров, который используется для расчета пробного спектра. Сравнение расчетного и экспериментального спектров позволяет найти способы варьирования химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия в исходном наборе параметров, которые приводят к улучшению согласия между расчетным и экспериментальным спектрами. В зависимости от степени сложности спектра, а также опыта и мастерства экспериментатора в конце концов находят систему параметров, которая принимается в качестве решения, поскольку этот расчетный спектр и по частотам, и по интенсивностям линий не будет отличаться от экспериментального.

Недостатки этого метода очевидны. Во-первых, он очень трудоемок и утомителен, и, во-вторых, отсутствуют какие-либо критерии того, что дальнейшие изменения одного или нескольких параметров позволят добиться дальнейшего улучшения согласия теории и эксперимента, т. е. более точного анализа. Прогресс был достигнут после внедрения программ, которые дали возможность проводить сравнение расчетного и эксперимен-

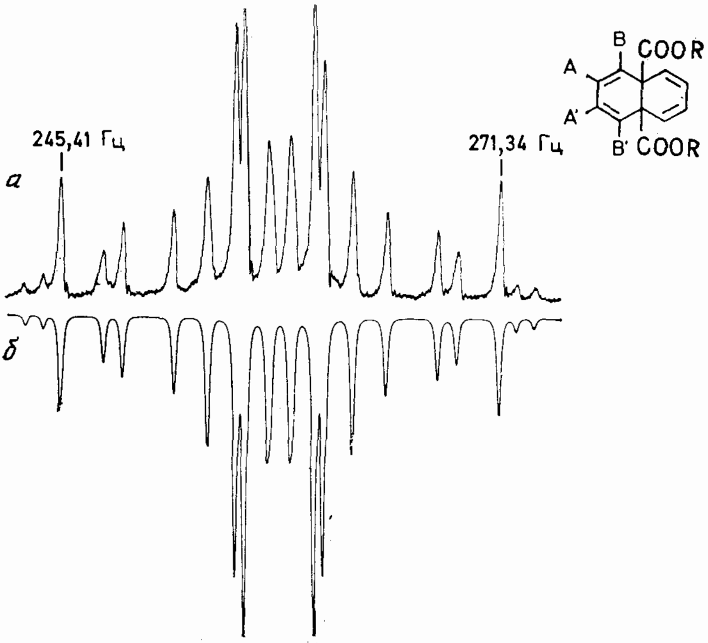


Рис. V. 28. Экспериментальный (*а*) и расчетный (*б*) ЯМР-спектры (60 МГц) олефиновых протонов 9,10-дикарбэтокси-9,10-дигидронафталина (Гюнтер, Хинрикс [6]).

тального спектров и устанавливать критерии, гарантирующие сходимость процедуры анализа. В настоящее время на практике используются *два метода*, а именно программа NMRIT/NMREN, созданная Рейли и Своленом, и программа LAOCOON, предложенная Кастеллано и Ботнер-Би. Не входя в математические детали этих программ, попытаемся описать здесь их основные принципы.

В каждом случае сначала рассчитывается спектр с использованием системы стартовых значений параметров ν_i^0 и J_{ij}^0. В процессе этих расчетов, т. е. при диагонализации матрицы гамильтониана, который формируется согласно правилам, рассмотренным в разд. 4.4, в дополнение к собственным значениям получается также унитарная матрица $\hat{U}$ собственных векторов. Далее проводится очень важный этап — отнесение линий экспериментального спектра к линиям пробного спектра, иными словами, исследователь засылает в ЭВМ информацию:

$$E_p - E_q = f_{pq} \qquad \text{(V.32)}$$

где E_p и E_q — собственные значения, f_{pq} — экспериментально измеренные разности энергий. Используя отнесение, программа

NMRIT/NMREN рассчитывает затем новые собственные значения E_p. Поскольку в общем случае число переходов существенно превышает число собственных значений, то система уравнений типа (V. 32) оказывается переопределенной, но только в $(n-1)$-м порядке. Решение существует только в том случае, если имеется дополнительное уравнение, включающее сумму двух или более собственных значений. Этому условию удовлетворяет уравнение

$$\sum_{i=1}^{n} E_i = 0 \qquad (V.33)$$

Таким образом, сумма всех собственных значений равна нулю, что следует из симметричного расположения энергетических уровней на диаграмме.

Следующий этап включает преобразование с помощью матрицы $\hat{U}$, что позволяет получить новые диагональные матричные элементы $H_{pp} = \sum_q \hat{U}_{pq}^2 E_q$ матрицы гамильтониана. Затем полу-

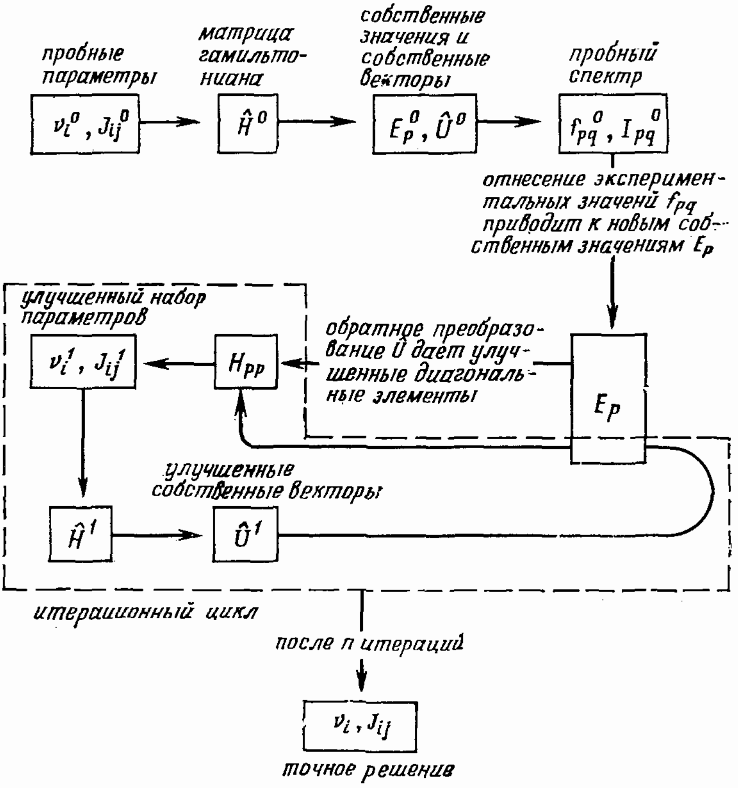


Схема V.3

чают новую систему параметров $\nu_i^{(1)}$, $J_{ij}^{(1)}$, которая лучше соответствует эксперименту, чем исходный набор. Неопределенности здесь лежат только в использовании приближенной матрицы $\hat{U}$, которая все еще основывается на значениях $\nu_i^{(0)}$, $J_{ij}^{(0)}$. Используя $\nu_i^{(1)}$, $J_{ij}^{(1)}$, рассчитывают второй спектр, а из новых собственных значений с использованием улучшенной матрицы преобразования $\hat{U}^{(1)}$ получают третий набор параметров $\nu_i^{(2)}$, $J_{ij}^{(2)}$. Если после n-го цикла не происходит дальнейшего улучшения параметров, то задача считается решенной. Изложенный метод представлен на схеме V. 3.

В программе LAOCOON также вначале производится отнесение экспериментальных частот к расчетным линиям пробного спектра. Фундаментальная идея метода состоит в том, что лучшим набором параметров является тот, который приводит к минимальной сумме квадратов ошибок [среднеквадратичных отклонений; уравнение (V. 34)]:

$$\sum_{i=1}^{k} (f_{\text{эксп}} - f_{\text{расч}})_i^2 \tag{V.34}$$

где k — число экспериментальных линий, а $(f_{\text{эксп}} - f_{\text{расч}})_i$ — разность частот между наблюдаемым и расчетным переходом для i-й линии. Тогда для каждого параметра p_j должно выполняться условие

$$\partial \sum_{i=1}^{k} (f_{\text{эксп}} - f_{\text{расч}})_i^2 / \partial p_j = 0 \tag{V.35}$$

или

$$-2 \sum_{i=1}^{k} (f_{\text{эксп}} - f_{\text{расч}})_i (\partial f_{\text{эксп}} / \partial p_j)_i = 0 \tag{V.36}$$

Если предположить, что при малых изменениях частоты линейно зависят от параметров, то можно записать

$$\Delta f_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial p_j} \right) \Delta p_j \tag{V.37}$$

Для наилучшего решения это уравнение имеет вид

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial p_j} \right) \Delta p_j = (f_{\text{эксп}} - f_{\text{расч}})_i \tag{V.38}$$

Таким образом, ищут такие приращения к параметрам Δp_i, которые приводят к равенству экспериментальных и теоретических частот.

Отнесение экспериментальных линий к линиям первого расчетного спектра обеспечивает ЭВМ информацией $f_{\text{эксп}} - f_{\text{расч}}$. Частные производные получаются из собственных значений

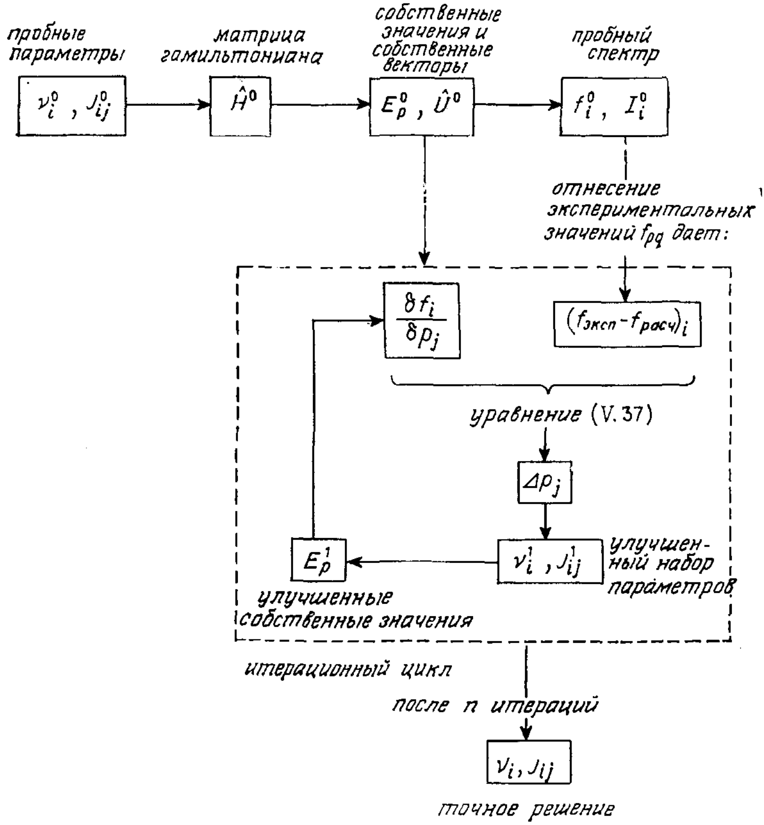


Схема V.4

пробного спектра, однако детали этой процедуры здесь не рассматриваются. Эти данные принимаются в качестве первых поправок к параметрам Δp_j. Окончательно сходимость к правильному решению обеспечивается с помощью различных итерационных процедур (схема V.4). На практике чаще используется программа LAOCOON, поскольку она обеспечивает лучшую сходимость. Оба метода не учитывают интенсивность линий как входную информацию. Интенсивность линий используется только при отнесении линии в ходе сравнения пробного и экспериментального спектров. Нетрудно видеть, что процесс отнесения линий является ответственной стадией анализа, так как излишне большое количество ошибок на входе неизбежно приводит к ошибочным результатам. В этой связи интересно поставить такую проблему: является ли полученное решение единственным или вообще существует несколько наборов параметров, которые также описывают эксперименталь-

ный спектр в пределах ошибок эксперимента? К счастью, подобная ситуация встречается не так часто. В качестве критерия соответствия теории и эксперимента можно использовать не только частоты, но и интенсивности линий. При сопоставлении также выгодно использовать ранее указанные возможности моделирования естественной ширины сигналов ЯМР. Этот способ совершенно необходим при наличии сильно перекрывающихся линий спектра.

Литература *

1. Б4.
2. *Carbisch E. W., Jr.*, J. Chem. Educ., **45**, 410 (1968).
3. *Schaefer T.*, Can. J. Chem., **40**, 1678 (1962).
4. *Grant D. M., Hirst R. C., Gutowsky H. S.*, J. Chem. Phys., **38**, 470 (1963).
5. *Bleck W. E.*, Dissertation, Cologne, 1969.
6. *Günther G., Hinrichs H.-H.*, Justus Liebigs Ann. Chem., **706, 1** (1967).

Рекомендуемая литература

Учебники: Б30, Б34.

Обзорные статьи

а) *Dischler B.*, Systematik und Analyse von NMR-Spektren, Angew. Chem., **78**, 653 (1966); Angew Chem. Int. Ed., **5**, 623 (1968).
б) *Corio P. L., Hirst R. C.*, Magnetic Resonance Spectra of Multispin Systems, J. Chem. Educ., **46**, 345 (1969).
в) *Ault A.*, Classification of Spin Systems in NMR Spectroscopy, J. Chem. Educ., **47**, 812 (1970).
г) *Garbish E. W., Jr.*, Analysis of Complex NMR Spectra for the Organic Chemistry, J. Chem. Educ., **45**, 311, 402, 480 (1968).
д) *Diehl P., Harris R. K., Jones R. G.*, Sub-Spectral Analysis. См. Б76, т. 3.
е) *Jones R. G.*, Use of Symmetry in Nuclear Magnetic Resonance. См. Б76, т. 1.
ж) *Bishop E. O.*, The Interpretation of High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra. См. Б73, т. 1.
з) *Hoffman R. A., Forsen S., Gestblom B.*, Analysis of NMR Spectra. См. Б76, т. 5.
и) *Diehl P., Kellerhals H., Lustig E.*, Computer Assistance in the Analysis of High-Resolution NMR Spectra. Sм. Б76, т. 6.
к) *Günther H.*, ^{1}H-NMR Spektren vom AA′XX′ und AA′BB′-Typ — Analyse und Systematik, Angew. Chemie, **84**, 907 (1972), Angew. Chemie, Int. Ed. **11**, 861 (1972).

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

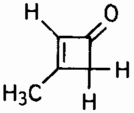
Глава VI

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИММЕТРИИ И ХИРАЛЬНОСТИ НА СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

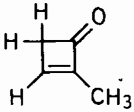
Успех спектроскопии ЯМР в химии в первую очередь обусловлен тем, что информация, получаемая из спектров ЯМР, близка образу мышления химиков. Отнесение спектральных областей к определенным типам протонов, в различных типах связи, например, «ароматических» или «олефиновых», а также мультиплетность сигналов, дают информацию, которая может быть переведена на структурный или стереохимический язык легче, чем информация, получаемая из инфракрасных и ультрафиолетовых спектров. Особое значение имеет тот факт, что симметрия молекулы также находит отражение в спектре, вследствие высокой чувствительности параметров ЯМР к молекулярному окружению ядра.

1. ТИПЫ СПЕКТРОВ И СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

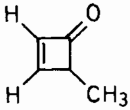
Как и в инфракрасной спектроскопии, *высокосимметричные* соединения можно распознать по их ЯМР-спектрам, в которых присутствует лишь небольшое количество сигналов. В ряду изомерных соединений **94—97** с молекулярной формулой C_5H_6O



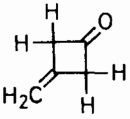
94



95

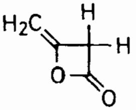


96

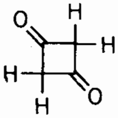


97

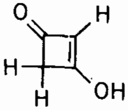
только соединение **97**, имеющее две плоскости симметрии и ось вращения второго порядка, дает два сигнала с соотношением интенсивностей 2 : 1, поэтому его легко отличить от всех других структур. Аналогичным образом в случае димера кетена структуры **99—101** могут быть сразу же исключены из рассмотрения,



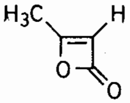
98



99



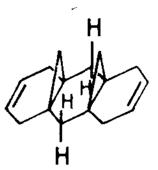
100



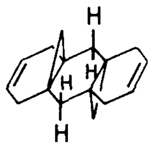
101

поскольку в спектре этого соединения наблюдают только два сигнала равной интенсивности, обусловленные олефиновыми и алифатическими метиленовыми протонами.

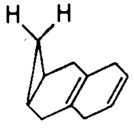
В случае бисметиленовых аддуктов симметричного гексагидроантрацена можно легко распознать возможные *син-* (**102**) и *анти-* (**103**) изомеры, поскольку для центральной метиленовой группы одного из них ожидается система АВ, а для другого — система A_2. Таким же образом можно различить циклопропильную метиленовую группу в аддуктах **104** и **105**. В последнем



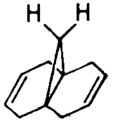
102



103



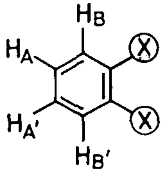
104



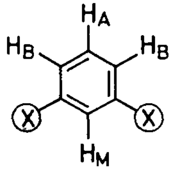
105

случае, кроме того, различаются число олефиновых протонов, а также окружение метиленовых групп в шестичленном цикле.

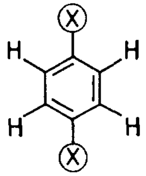
Если рассмотреть спектры дизамещенных бензолов с двумя одинаковыми заместителями с точки зрения симметрии, то можно сделать однозначное отнесение структуры без детального анализа спектра, руководствуясь лишь отнесением спектра к определенному типу. Так, для *орто*-производного **106** наблюдается спектр типа АА′ВВ′, тогда как для *мета-* и *пара*-производных **107** и **108** наблюдаются спектры типа AB_2M и A_4 соответственно.



106

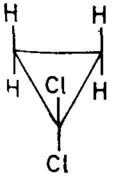


107

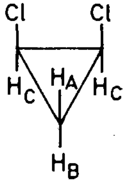


108

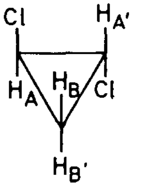
Подобная ситуация возникает и в случае дизамещенных циклопропанов с одинаковыми заместителями, как это показано, например, для трех изомерных дихлорциклопропанов **109**—**111**, которые имеют спектры типа A_4, ABC_2 и АА′ВВ′ соответствен-



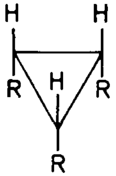
109



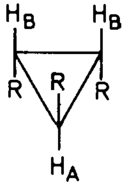
110



111

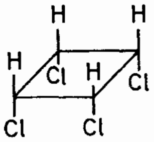


112

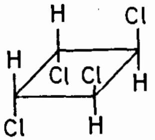


113

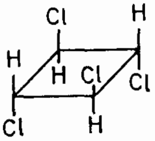
но. Для тризамещенных циклопропанов с тремя одинаковыми заместителями спектры также четко различимы, и два изомера — **112** и **113** — дают спектры типа A_3 и AB_2 соответственно. В случае циклобутанов дело обстоит менее благоприятно. Изомерные циклобутаны (**114—118**) дают спектры типа A_4, и априори изомерные структуры различить невозможно, хотя резонансные частоты протонов для всех пяти соединений различны.



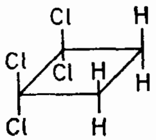
114



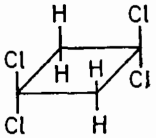
115



116

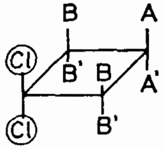


117



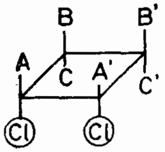
118

В случае изомеров дихлорциклобутана (**119—123**) спектры опять имеют различные типы симметрии, но они так сложны, что их нельзя интерпретировать без детального анализа.



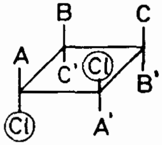
$AA'B_2B'_2$

119



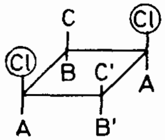
$AA'BB'CC'$

120



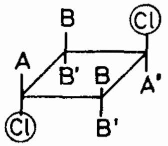
$AA'BB'CC'$

121



$A_2BB'CC'$

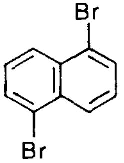
122



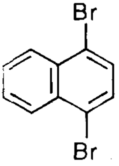
$AA'B_2B'_2$

123

В дибромнафталинах (**124** и **125**) отнесение, приведенное на рис. VI. 1, очевидно, так как в соединении **124** следует ожидать систему типа ABC, если пренебречь взаимодействием H—H более чем через четыре связи, тогда как в спектре соединения **125** должны проявляться спиновые системы типа AA′BB′ и A_2.



124

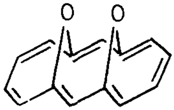


125

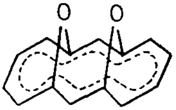
Задача VI. 1. К какому типу относятся протонные спектры в следующих соединениях: а) 1,3-диоксан; б) *цис*-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота; в) *транс*-циклопропан-1,2-дикарбоновая кислота; г) 1,4-дихлорбензол; д) 2-хлорфенол; е) 4-хлорфенол?

Задача VI. 2. Изобразите схематически спектры протонного магнитного резонанса трех изомерных ацетилпиридинов.

Задача VI. 3. В 1,6;8,13-*бис*-[оксидо]-[14]аннулене для периферических протонов наблюдается только одна система — AA′BB′. На основании этого наблюдения решите, какую структуру — *а* или *б* — должно иметь это соединение?



а



б

На основании вышеизложенного можно заключить, что соединения, имеющие малое количество элементов симметрии или не имеющие их вовсе, будут давать более сложный спектр, чем соединения, обладающие несколькими элементами симметрии. Тем не менее относительно простые спектры часто наблюдают и для природных соединений с большой молекулярной массой, которые следует считать сложными с химической точки зрения. В этих случаях группы протонов образуют изолированные спиновые системы типа A_2, AB, AB_2 или ABX, которые могут быть легко проанализированы и отнесены, и тип спектра определяется симметрией рассматриваемой группы, а не симметрией всей молекулы. Предпосылкой для появления подспектров этого типа является то, что спин-спиновые взаимодействия между отдельными группами протонов лежат ниже экспериментальных пределов обнаружения. Иллюстрацией этого факта служит отнесение сигналов, описанное в следующем примере.

В спектре флемингина В (рис. VI. 2) обнаруживаются одна система AB_2 и две системы AB. Две разные константы спин-спинового взаимодействия (15,5 и 10,0 Гц) позволяют однозначно отнести системы AB к протонам *транс*-двойной связи и двойной связи C_3—C_4 соответственно, тогда как только одно фенильное ядро, а именно а, обладает симметрией, необходимой для спиновой системы AB_2. Синглет при δ 7,34 обусловлен изолированным протоном при C_7, тогда как уширенный триплет при δ 5,12 *обусловлен олефиновым протоном боковой цепи*, сигнал которого расщеплен за счет взаимодействия с протонами соседней метиленовой группы. Аллильное спин-спиновое взаимодействие с метильными протонами приводит в данном случае только к уширению сигналов. Это отражается в метильной области на сигналах при δ 1,63 и δ 1,57, которые относятся к протонам геминальных метильных групп в боковой цепи. Сигналы остающихся метиленовых протонов в области примерно δ 2,0 не могут быть ясно выделены, поскольку в этой же области поглощают протоны не полностью дейтерированного растворителя. Следует обратить внимание на слабопольное положение сигнала одной из групп OH. Этот сигнал соответствует протону гидроксильной группы при C_5, которая может образовать водородную связь с соседней карбонильной группой. В противопо-

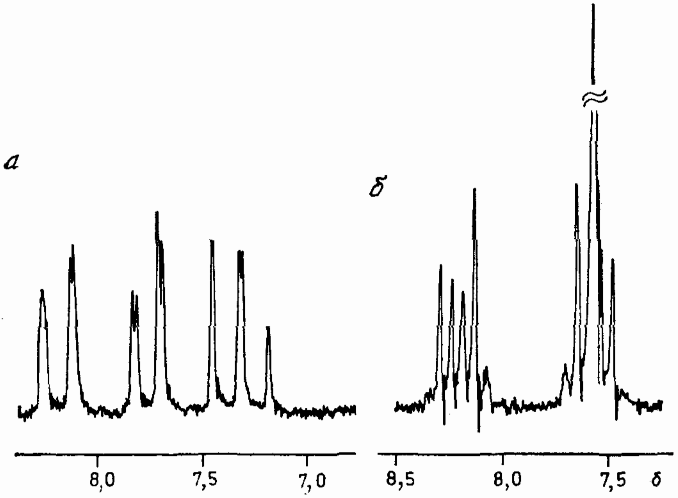
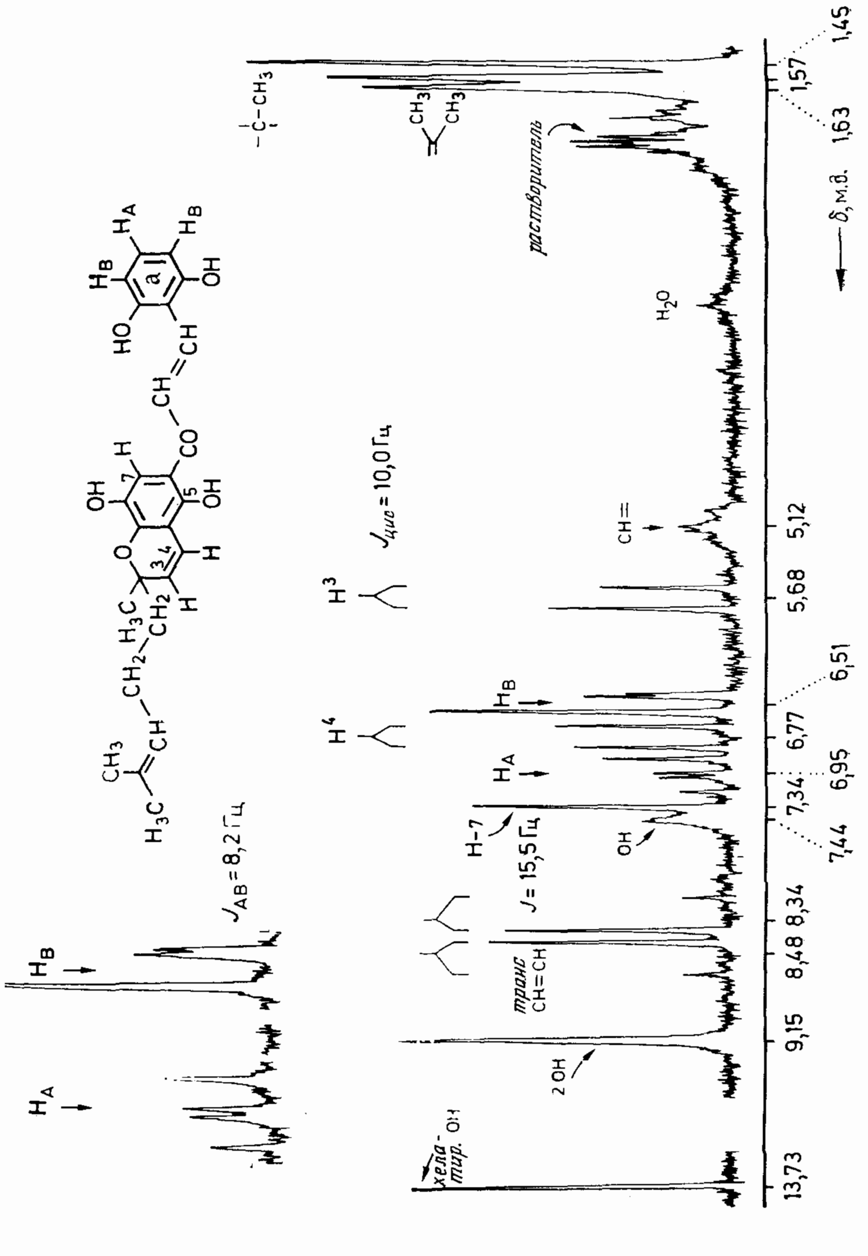


Рис. VI. 1. Спектр ЯМР ^1H (60 МГц) 1,5- (*а*) и 1,4- (*б*) дибромнафталина.

Рис. VI. 2. Спектр ЯМР (60 МГц) природного продукта (см. текст) в ацетоне-d_6 (Гардилло и сотр. [1]).


J_{AB} = 8,2 Гц
$J_{цис}$ = 10,0 Гц
J = 15,5 Гц
транс CH=CH
растворитель
хелатир. OH
2 OH
OH
H-7
CH=
H_2O
δ, м.д.
13,73
9,15
8,48
8,34
7,44
7,34
6,95
6,77
6,51
5,68
5,12
1,63
1,57
1,45

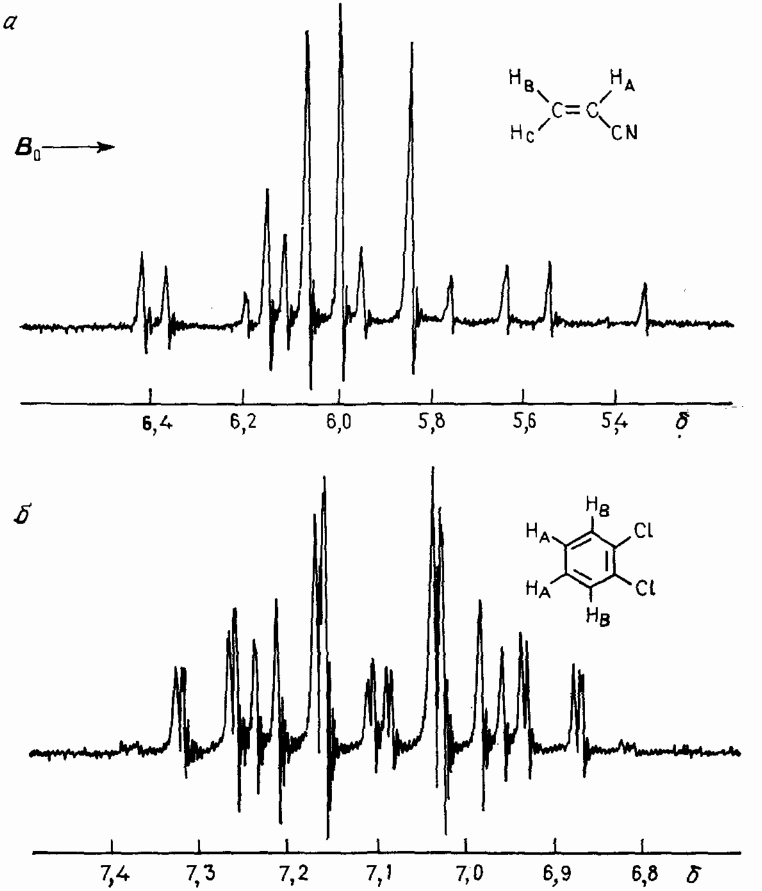


Рис. VI.3. Спектр ЯМР (60 МГц) акрилонитрила (*а*) и *о*-днхлорбензола (*б*).

ложность рассмотренному выше случаю на рис. VI.3 приведен сложный спектр двух «химически простых» молекул. В акрилонитриле обнаруживается сильносвязанная ABC-система, в *о*-дихлорбензоле наблюдается спектр типа AA'BB'. В обоих случаях ЯМР параметры могут быть определены только путем спектрального анализа, основанного на принципах квантовой механики.

Помимо упрощения спектра, обусловленного молекулярной симметрией и отсутствием спин-спинового взаимодействия, в некоторых случаях наблюдается уменьшение числа резонансных сигналов вследствие случайного совпадения двух или более резонансных частот. Такой случай встречается в спектре

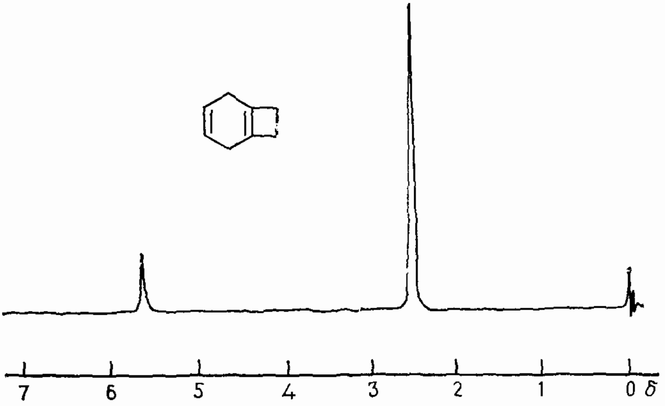
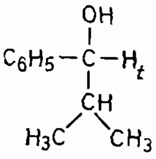


Рис. VI. 4. Спектр ЯМР (60 МГц) 3,6-дигидробензоциклобутена (Гримме, Редекер [2]).

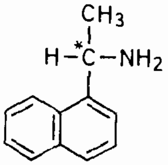
3,6-дигидробензоциклобутена (рис. VI. 4), где резонансные частоты протонов всех четырех метиленовых групп изохронны.

2. ВЛИЯНИЕ ХИРАЛЬНОСТИ НА СПЕКТРЫ ЯМР

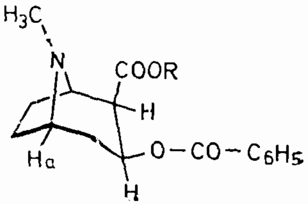
Обращаясь к соединениям, обладающим асимметрическими центрами, мы обнаруживаем, что D- и L-формы неразличимы точно так же, как это имеет место и для других физических свойств оптических антиподов, за исключением их взамодействия с поляризованным светом. Их спектры ЯМР совпадают и в точности соответствуют спектру ЯМР рацемата. Тем не менее, используя *оптически активные растворители*, можно индуцировать в рацемате химический сдвиг между сигналами D- и L-форм. Так, в растворе фенилизопропилкарбинола (**126**) в *D*-1-нафтилэтиламине резонанс третичного протона H_t наблюдается в виде двух дублетов равной интенсивности. Дублетные расщепления составляют 1,6 и 2,5 Гц для 60 и 100 МГц соответственно. Следовательно, это расщепление должно быть результатом различия резонансных частот, поскольку спин-спиновое взаимодействие не зависит от напряженности поля.



126



127



128

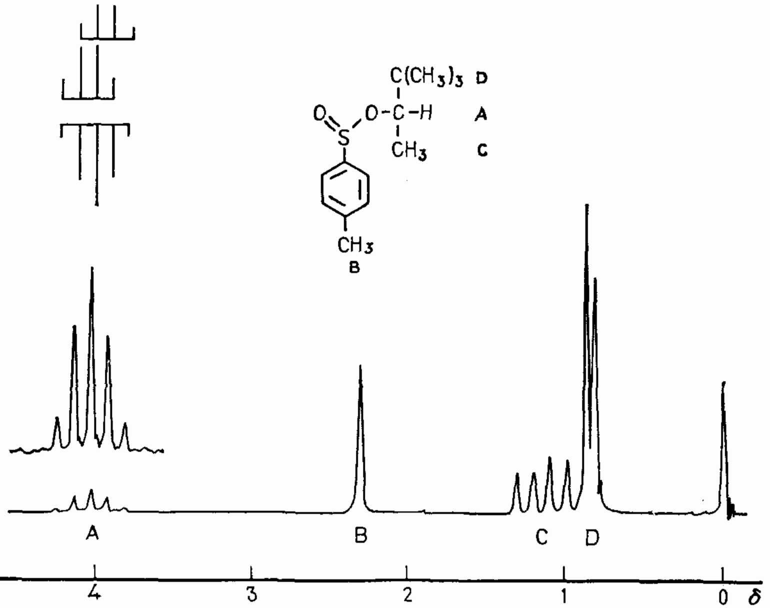


Рис. VI. 5. Спектр ЯМР (60 МГц) продукта взаимодействия рацемического *п*-толуолсульфонилхлорида с (S)-3,3-диметилбутанолом-2 (Рабан и Мислоу [3]).

Обнаруженный факт не противоречит высказанному в начале главы утверждению о том, что энантиомеры имеют идентичные спектры, поскольку две оптически активные формы растворителя — (+)SOL или (—)SOL — могут образовывать диастереомерные комплексы D-X/(+)SOL и L-X/(+)SOL или D-X/(—)SOL и L-X/(—)SOL [комплексы за счет межмолекулярного взаимодействия между растворителем (SOL) и растворенным веществом D, L-X], которые дают различные спектры. Величина расщепления зависит от асимметрии, или хиральности, растворителя, а также от степени ассоциации между субстратом и растворителем, а следовательно, от температуры. Так, для *l*-кокаина (**128**) различие резонансных частот для протона H_a составляет 0,14 м. д., если спектры измеряют при 20 °C в 30 %-ных (по объему) растворах (+)- и (—)-1-фенилэтанола в сероуглероде. При —40 °C наблюдаемая разность составляет 0,47 м. д. Этот пример показывает также, что диастереомерный сольватационный эффект наблюдается и тогда, когда оптически активный растворитель разбавлен оптически неактивным сероуглеродом.

Сразу же можно видеть, что интегрирование разделенных таким образом сигналов ЯМР дает способ определения *оптической чистоты* не полностью расщепленных рацематов. Другой

метод состоит в том, что энантиомерную смесь вводят в реакцию с оптически активным соединением, с тем чтобы получить смесь диастереомерных продуктов, которые могут быть исследованы путем интегрирования их спектров ЯМР. На рис. VI.5 показан спектр продукта такой реакции. 3,3-Диметилбутил-2-ат 4-метилбензолсульфоновой кислоты был получен путем обработки рацемического *п*-толуолсульфонилхлорида пинаколиновым спиртом, который почти полностью (97 %) находился в *S*-конфигурации. Продукт реакции представляет собой смесь двух компонентов: (+)A(+)B и (—)A(+)B, где A и B обозначают *п*-толуолсульфонильный и пинаколиновый фрагменты соответственно. Как показывает спектр, все сигналы алифатических протонов, за исключением сигнала метильной группы при бензольном ядре, удваиваются. Два синглета *трет*-бутильной и дублеты метильной групп разделяются особенно четко. Квартеты третичного протона перекрываются, образуя квинтет. Используя этот метод, можно определить оптическую чистоту даже тех соединений, хиральность которых обусловлена замещением протона на дейтрон.

Рассмотрим теперь внутримолекулярное влияние оптически активных центров. Если в молекуле имеется *асимметрический*

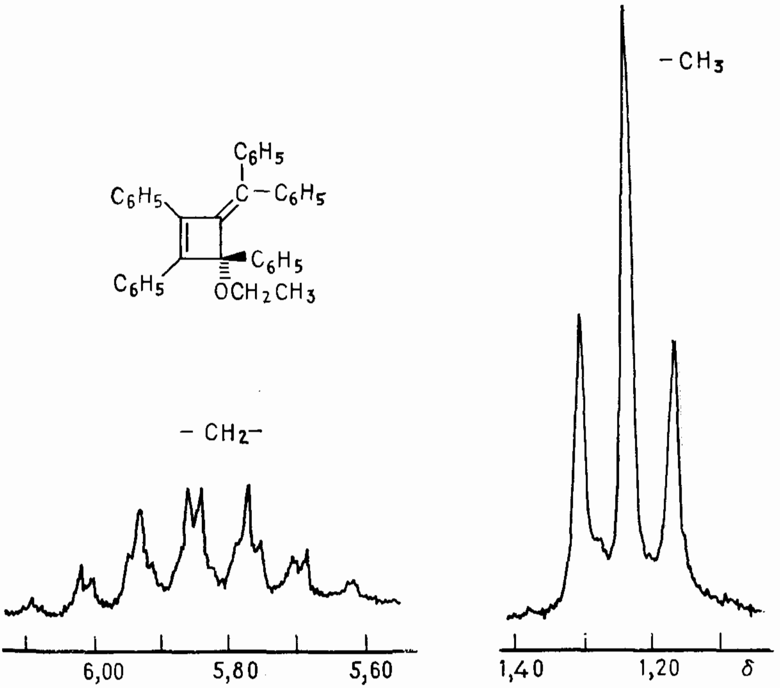
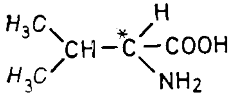
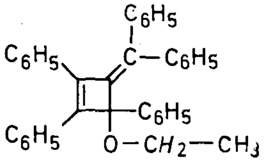


Рис. VI.6. Спектр ЯМР (60 МГц) этильной группы в соединении 130.

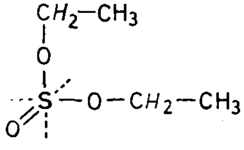
атом углерода, то это может приводить к исчезновению магнитной эквивалентности соседних протонов или групп протонов. В качестве типичного примера можно привести наличие в спектре L-валина (**129**) двух дублетов при δ 0,90 и 0,83 для метильных протонов изопропильной группы. В другом случае этоксигруппа



129



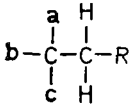
130

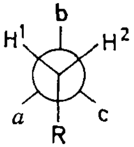


131

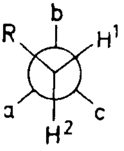
в производном метиленциклобутена (**130**) дает мультиплет сложной структуры, который следует отнести к ABX_3-типу (рис. VI. 6). Другие хиральные центры, такие, как сульфитная группа в диэтилсульфите (**131**), оказывают такой же эффект.

Чтобы объяснить эти наблюдения, рассмотрим молекулу с общей структурной формулой

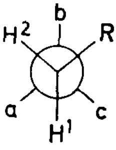




I

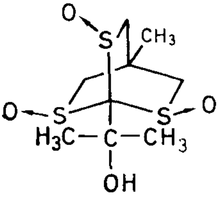


II

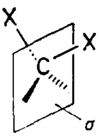


III

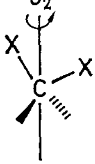
где конформации I—III представлены в виде проекций Ньюмена. Можно видеть, что протоны H^1 и H^2 всегда находятся в различном химическом окружении. Даже в том, маловероятном случае, когда населенности трех ротамеров одинаковы, H^1 и H^2 остаются неэквивалентными, так как их резонансные частоты различаются — $\nu_1(I) \neq \nu_2(III)$, $\nu_2(I) \neq \nu_1(II)$ и $\nu_2(II) \neq \nu_1(III)$ — из-за наличия группы R. Если заместитель R заменить на атом водорода, то это различие исчезает и при усреднении во времени протоны метильной группы имеют одну и ту же резонансную



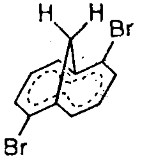
132



133а



133б



134

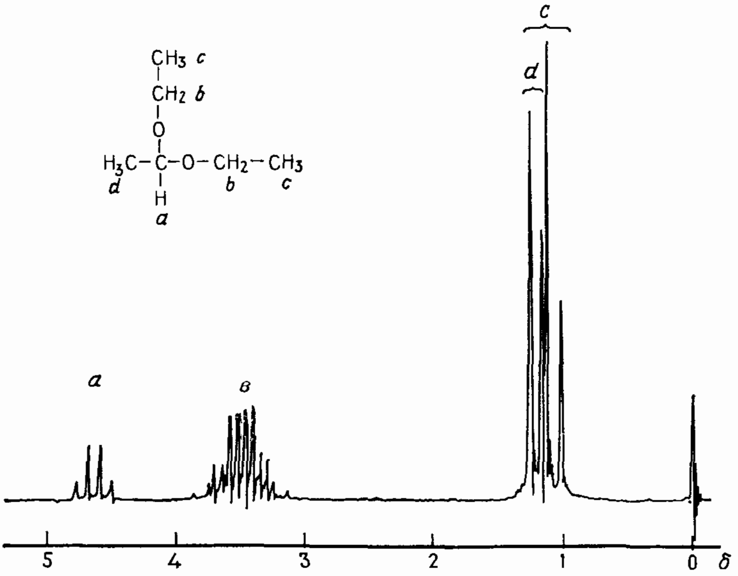


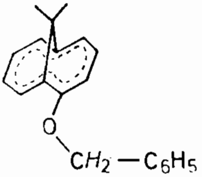
Рис. VI. 7. Спектр ЯМР (60 МГц) диэтилацеталя ацетальдегида.

частоту (см. также разд. 2.3 и далее). Соединением, для которого вклад внутренней асимметрии структуры не зависит от населенности индивидуальных конформаций, является, в частности, «пропеллерная» молекула 4-метил-2,6,7-тритиабицикло-[2.2.2]октан-2,6,7-триоксида (**132**). Метильные протоны 2-оксиизопропильной группы в положении 1 обнаруживают различие в химических сдвигах, составляющее 0,04 м. д. (в растворе пиридина). Зависимость этого расщепления от напряженности магнитного поля (2,3 Гц при 60 МГц; 3,6 Гц при 90 МГц) доказывает, что действительно, мы имеем дело с разностью резонансных частот.

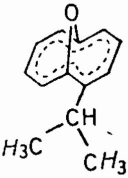
Как показывает последний пример, обсуждаемое здесь явление не ограничивается молекулами с оптически активными атомами углерода. Так, в рассмотренном выше общем случае фрагмент (а) может быть заменен второй CH_2R-группой, что приведет к прохиральной ситуации, как, например, в диэтилацетале ацетальдегида, спектр которого приведен на рис. VI. 7. Итак, во всех случаях, когда заместитель с общей структурной формулой CX_2R оказывается по соседству с группой, в которой отсутствует симметрия, окружение заместителей X становится неэквивалентным, или *диастереотопным*. Группы, окружения которых являются зеркальным изображением, обозначаются как *энантиотопные*. При этом угол X—C—X между энантиотопными группами X делится пополам плоскостью зеркальной симметрии σ

(**133а**). Группы X также эквивалентны, если данная молекула имеет симметрию C_2 и ось C_2 проходит через атом углерода фрагмента CX_2 перпендикулярно линии, соединяющей группы X (**133б**). Примером этому является система A_2 метиленовых протонов в 2,7-дибром-1,6-метано[10]аннулене (**134**).

Группа CX_2R также может служить индикатором хиральности циклической системы большего размера. Так, для метиленовых протонов бензилоксигруппы в 2-бензокси-1,6-метано[10]аннулене (**135**) наблюдают ожидаемую систему AB. Аналогично



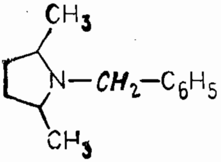
135



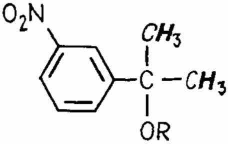
136

неэквивалентность метильных групп в 2-изопропил-1,6-оксидо[10]аннулене (**136**) показывает, что это соединение имеет неплоское строение. Более того, можно исключить быструю инверсию кислородного мостика через углеродный скелет, поскольку этот процесс при учете усреднения во времени привел бы к появлению эффективной плоскости симметрии, а следовательно, к потере хиральности.

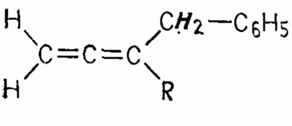
Задача VI.4. Решите, являются ли отмеченные протоны в соединениях *а* — *к* энантиотопными или диастереотопными.



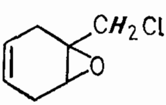
а



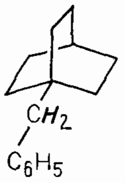
б



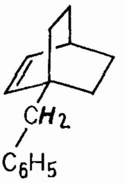
в



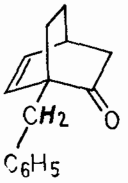
г



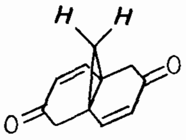
д



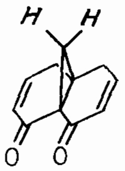
е



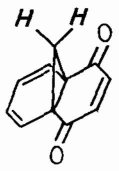
ж



з



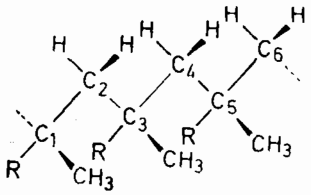
и



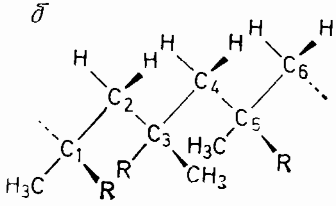
к

Чувствительность химического сдвига к симметрии молекулярного окружения привела также к прогрессу и в области спектроскопии *полимерных* соединений. Это было продемонстрировано на примере полимерных цепей полиметилметакрилата с различной стереохимией. Рассмотрим сначала последовательность из 6 атомов углерода, для которой возможны конформации *а* — *в*. Эти последовательности называются триадами, поскольку они образованы из трех молекул мономера: связь

а



б



в

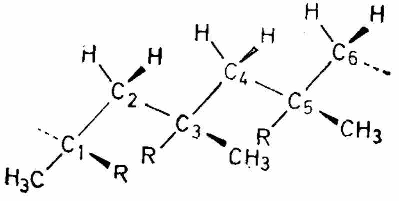


Рис. VI. 8. Спектр ЯМР (*а*) изотактического и (*б*) синдиотактического полиметилметакрилата (Бови [4]).

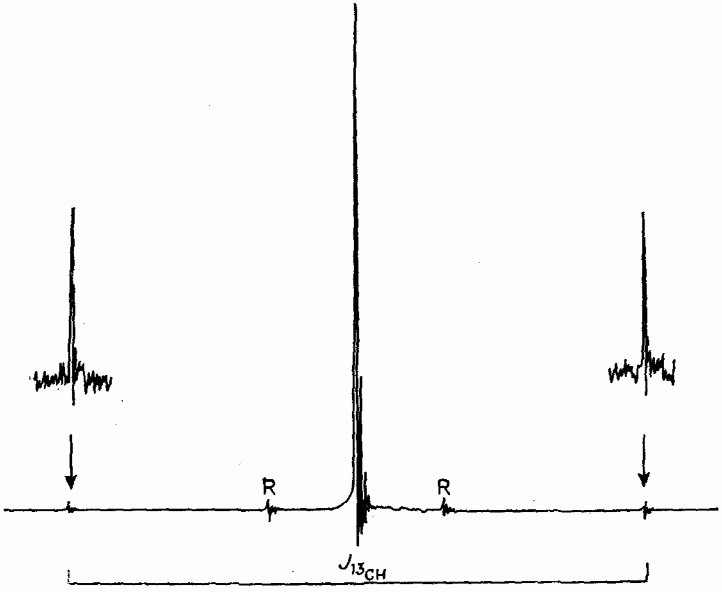


Рис. VI. 9. Сателлиты ^{13}C в спектре ЯМР ^{1}H хлороформа, R — боковые вращения.

молекул мономеров обозначается как изотактическая (*а*), синдиотактическая (*б*) и гетеротактическая (*в*). Если мы ограничим рассмотрение двумя первыми системами, то легко видеть, что сигнал метиленовых протонов в случае *а* должен представлять собой систему AB в отличие от случая *б*, где он отвечает системе A_2, поскольку в последнем случае сегмент $C_1—C_2—C_3$ обладает симметрией C_2. Как показывают спектры, приведенные на рис. VI. 8, это предсказание подтверждается экспериментально.

3. АНАЛИЗ ВЫРОЖДЕННЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ САТЕЛЛИТОВ ^{13}C и H—D-ЗАМЕЩЕНИЯ

Если резонансный сигнал хлороформа записать с большим усилением, то по обе стороны от основного сигнала можно наблюдать синглеты слабой интенсивности, находящиеся от него на расстоянии примерно 104 Гц. Положение этих слабых сигналов не зависит от скорости вращения образца (рис. VI. 9), и поэтому они не являются боковыми от вращения. Эти сигналы представляют собой так называемые ^{13}C-*сателлиты* сигнала хлороформа.

Каждое органическое соединение содержит 1,1 % стабильного изотопа углерода-13 при естественном содержании. Поэтому из каждых 1000 молекул хлороформа 989 представляют собой $^{12}CHCl_3$ и 11 — $^{13}CHCl_3$. Поскольку углерод-13 имеет ядерный спин $I = 1/2$, в этих молекулах проявляется спин-спиновое взаимодействие между ^{13}C и протоном, которое приводит к дублетному расщеплению сигнала в спектре протонного магнитного резонанса. Константа спин-спинового взаимодействия имеет

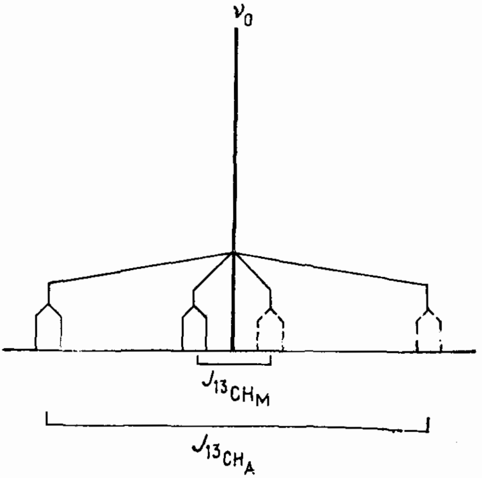


Рис. VI. 10. Схематическое представление сателлитов ^{13}C в спектре ЯМР ^1H *транс*-1,2-дихлорэтилена.

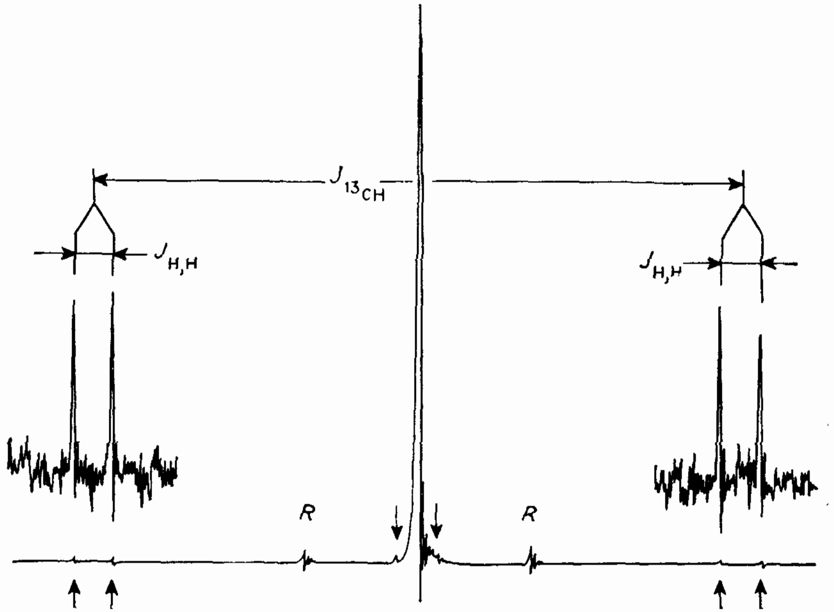
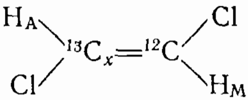


Рис. VI. 11. Экспериментальный спектр ЯМР ^{1}H *транс*-1,2-дихлорэтилена с сателлитами ^{13}C; *R* — боковые вращения.

величину 209 Гц. Такое же расщепление обнаруживается и в спектре ^{13}C-ЯМР $^{13}CHCl_3$.

Наличие сателлитов ^{13}C может быть с успехом использовано для измерения констант спин-спинового взаимодействия между магнитно эквивалентными ядрами, которое недоступно при измерении спектров ^{12}C-молекул, как было показано ранее (см. гл. V). Это может быть продемонстрировано на примере *транс*-1,2-дихлорэтилена (см. ниже). Вследствие симметрии молекулы протоны в этом соединении образуют систему A_2 и константа $^3J_{транс}$ не может быть измерена. Однако если мы рассмотрим молекулы, содержащие одно ядро ^{13}C, то для них следует ожидать появления спиновой системы AMX, где X = ^{13}C, поскольку $J(^{13}C—H_A) \gg J(^{13}C—H_M)$. Эффективные ларморовы частоты протонов составят тогда:



$$\left.\begin{aligned} \nu'_A &= \nu_0 + (1/2)\,J\,(^{13}CH_A) \\ \nu'_M &= \nu_0 + (1/2)\,J\,(^{13}CH_M) \end{aligned}\right\} m_I\,(^{13}C) = +\,1/2$$

$$\left.\begin{aligned} \nu''_A &= \nu_0 - (1/2)\,J\,(^{13}CH_A) \\ \nu''_M &= \nu_0 - (1/2)\,J\,(^{13}CH_M] \end{aligned}\right\} m_I\,(^{13}C) = -\,1/2$$

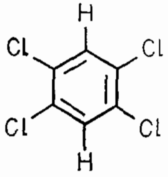
и в протонном спектре мы наблюдаем для сателлитов ^{13}C два AM-подспектра (рис. VI. 10); предполагается, что $J(^{13}C—H_A)$

$J(^{13}C—H_M)$ имеют одинаковый знак. Эти подспектры содержат в явном виде информацию об интересующих нас константах J(A,M). Сигнал молекул ^{12}C появляется, как и ранее, на частоте ν_0. *

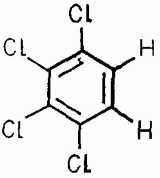
Экспериментальный спектр рассматриваемого соединения (рис. VI. 11) находится в соответствии с приведенным выше анализом. В действительности константа $J(^{13}CH_M)$ практически равна нулю, и два дублета, находящиеся вблизи от основного сигнала, взаимоналагаются; константы $J(^{13}CH_A)$ и $J_{H,H}$ составляют 199 и 12,5 Гц соответственно. Для *цис*-1,2-дихлорэтилена в аналогичном эксперименте была найдена величина $J_{H,H}$ = = 5,3 Гц. Таким образом, наблюдая ^{13}C-сателлиты, легко различить эти два изомера по величине вицинальной константы спин-спинового взаимодействия.

Анализ сателлитов ^{13}C дает ценную информацию о спин-спиновом взаимодействии и в более сложных случаях. Так, в протонном спектре 1,4-диоксана сателлиты ^{13}C образуют спиновую систему AA′XX′-типа, а в бензоле наблюдается спектр типа ABB′CC′X. Анализ этих спектров позволяет получить искомые параметры.

Задача VI. 5. Постройте и классифицируйте спектры сателлитов ^{13}C молекул *а—е*.



а



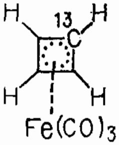
б

$^{13}CHCl_2-^{12}CH_2Cl$

в

$^{13}CH_2Cl-^{12}CH_2Cl$

г



д

$H_3C-^{13}CH_2-CH_3$

е

Если интересующие нас протоны связаны с одним и тем же атомом углерода, то сателлиты ^{13}C не позволяют получить никакой информации, поскольку оба ядра имеют одинаковые константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C—H$, а получаемые

* В этом рассмотрении мы пренебрегаем возможным влиянием изотопного замещения на резонансную частоту.

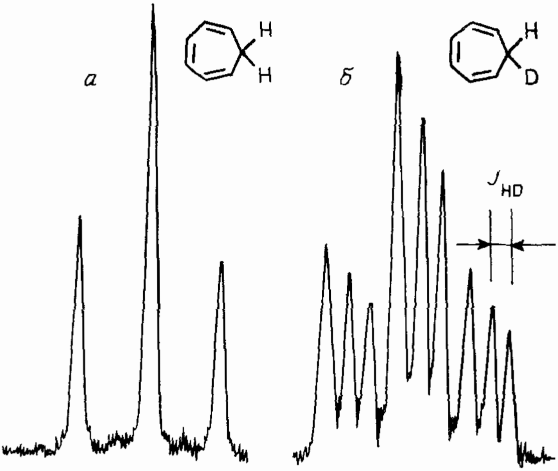


Рис. VI. 12. Поглощение метиленовых протонов в спектрах ЯМР ^1H 1,3,5-циклогептатриена (*а*) и 7-дейтеро-1,3,5-циклогептатриена (*б*); $|^2J_{H,D}| = 2{,}0$ Гц, и по уравнению (VI. 1) $|^2J_{H,H}| = 13{,}0$ Гц.

спектры сателлитов ^{13}C относятся к типу A_2X или A_3X и не зависят от спин-спинового взаимодействия внутри групп A_2 и A_3. В случае метиленовых и метильных групп эта проблема может быть решена с помощью замены водорода на дейтерий. В этом случае можно измерить константу спин-спинового взаимодействия H—D и преобразовать ее в константу $J_{H,H}$ по уравнению

$$J_{H,H} = 6{,}5144 J_{H,D} \qquad (VI.1)$$

Использование этой методики иллюстрирует рис. VI. 12, на котором приведен спектр метиленовых протонов циклогептатриена-1,3,5; эти протоны становятся эквивалентными вследствие быстрой инверсии цикла при комнатной температуре. В заключение необходимо упомянуть о том, что и другие магнитные ядра также приводят к появлению сателлитных спектров. Так, резонансный сигнал ^1H тетраметилсилана всегда сопровождается сателлитами ^{29}Si, которые возникают вследствие геминального спин-спинового взаимодействия ^1H, ^{29}Si. Величина константы составляет в этом случае 6,8 Гц. Другой пример рассмотрен в разд. 3 гл. VIII.

Литература *

1. *Cardillo G., Merlinie L., Mondelli R.*, Tetrahedron, **24**, 497 (1968).
2. *Grimme W., Redecker K.*, personal communication.
3. *Raban M., Mislow K.*, см. ссылку «б» ниже.
4. Б4.

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

Рекомендуемая литература

Обзорные статьи

а) *Jacobus J., Raban M.*, An NMR Determination of Optical Purity, J. Chem Educ., **46**, 351 (1969).
б) *Raban M., Mislow K.*, Modern Metods of the Determination of Optical Purity. In: N. L. Allinger and K. L. Eliel. (Eds.), Topics in Stereochemistry, vol. 2, Interscience, N. Y., 1969
в) *Gorkom M. M., Hall G. E.*, Equivalence of Nuclei in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Quart. Rev., **22**, 14 (1968).
г) *Jennings W. B.*, Chemical Shift Nonequivalence in Prochiral Groups, Chem. Rev., **75**, 307 (1975).

Глава VII

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ЯДЕРНОМУ МАГНИТНОМУ РЕЗОНАНСУ ЧАСТЬ II

Физические основы эксперимента по ядерному магнитному резонансу уже были изложены в гл. I с позиций квантовой механики. Однако не менее полезно и классическое описание, хотя квантование углового момента нельзя объяснить на чисто классической основе. Физические концепции, лежащие в основе ЯМР-эксперимента, конструкцию спектрометра ЯМР и многие другие аспекты можно продемонстрировать наиболее четко с использованием классического приближения. В последние годы особенно возросло значение импульсной спектроскопии, которая в области ЯМР высокого разрешения образует основу метода ФП-спектроскопии. В связи с этим понимание ЯМР-эксперимента с классических позиций взаимодействия магнитных моментов с магнитным полем особенно важно. Действительно, ядерный магнетизм не является областью приложения лишь законов квантовой механики или классической физики, скорее он требует умения комбинировать обе концепции.

1. РЕЗОНАНС ИЗОЛИРОВАННОГО ЯДРА

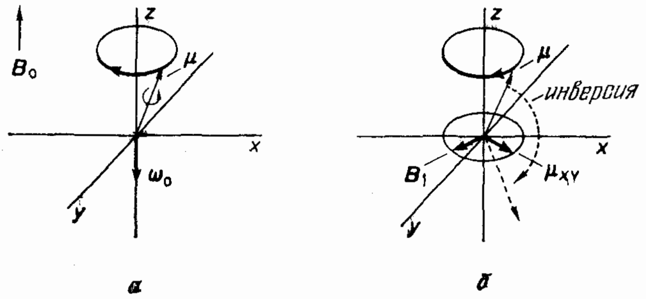
Энергетическая диаграмма для двух спиновых состояний ядра со спином $I = 1/2$ приведена на рис. I. 2; ее классическим аналогом является параллельная (основное состояние) и антипараллельная (возбужденное состояние) ориентации z-компоненты ядерного магнитного момента μ относительно внешнего поля B_0. В этой модели поглощение энергии в результате взаимодействия электромагнитного излучения с ядерным моментом приводит к инверсии вектора магнитного момента μ.

На магнитный диполь в однородном магнитном поле B_0 действует крутящий момент, который стремится ориентировать его параллельно направлению поля. Поэтому угловой момент ядра вызывает прецессию магнитного момента μ вокруг оси z; эта прецессия может быть легко описана на основе принципов теории гироскопа (рис. VII. 1, *а*)*. Угловая скорость прецессионного движения, известного как ларморова прецессия, задается выражением $\omega_0 = -\gamma B_0$ (вектор ω_0 ориентирован в отрицательном z-направлении). Таким образом, ларморова частота имеет величину $\nu_0 = (\gamma/2\pi) B_0$.

Для резонансного процесса важно отметить, что магнитное

---

* Здесь и далее принято, что направление B_0 совпадает с положительным направлением оси z.



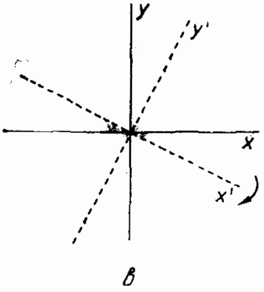


Рис. VII. 1.

а — прецессия ядерного момента μ в неподвижной лабораторной системе координат *C*; *б* — влияние вектора вращающегося поля B_1 на ядерный момент μ; *в* — вращающаяся и неподвижная система координат *C'* и *C*.

поле B_1 может вызывать инверсию вектора магнитного момента μ, о чем шла речь выше. Для того чтобы это произошло, вектор B_1 должен быть направлен под прямым углом к x, y-компоненте вектора μ и вращаться в плоскости x, y с угловой скоростью, совпадающей по знаку и величине с ларморовой частотой. На этом этапе полезно в дополнение к неподвижной системе координат $C(x, y, z)$ ввести вращающуюся систему координат $C'(x', y', z')$ (рис. VII. 1, *в*). В этой вращающейся системе координат C' магнитный момент испытывает воздействие не статического магнитного поля B_0, а магнитного поля

$$B' = B_0 + \omega/\gamma \qquad \text{(VII. 1)}$$

где ω — угловая скорость системы C' и ω/γ — фиктивное поле B_f, которое существует только как результат относительного движения систем координат C и C'. При $\omega = 0$ B_f исчезает, и, поскольку $\omega = -\gamma B_0$, поле B' становится равным нулю. Очевидно, что это соответствует утверждению, что вектор становится неподвижным во вращающейся системе, если ω по знаку и величине равна ларморовой частоте. Тогда угловая скорость и направление вращения C' совпадают со скоростью и направлением прецессии.

Если мы теперь повернем магнитное поле B_1, которое мы приняли неподвижным во вращающейся системе координат и

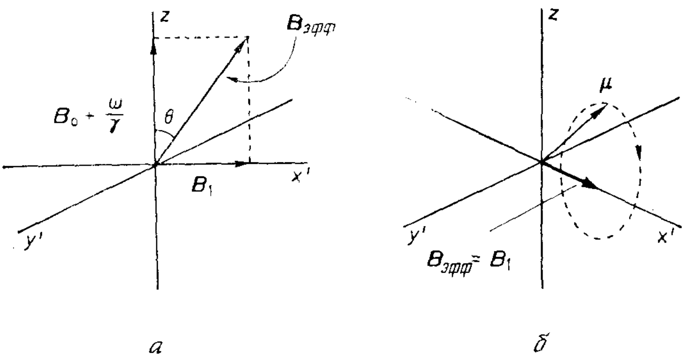


Рис. VII. 2.
а — эффективное магнитное поле $B_{эфф.}$ во вращающейся системе координат; *б* — прецессия ядерного момента вокруг B_1.

направленным вдоль оси x', перпендикулярно B_0, то эффективное поле, согласно уравнению (VII. 1), будет иметь вид

$$B_{эфф}=B'+B_1=B_0+\omega/\gamma+B_1=B_0(1-\omega/\omega_0)+B_1 \qquad \text{(VII. 2)}$$

Угол θ (рис. VII. 2, *а*), образуемый $B_{эфф}$ с осью z, выражается тогда как

$$\operatorname{tg}\theta=B_1/[B_0(1-\omega/\omega_0)] \qquad \text{(VII. 3)}$$

При условии $B_0 \gg B_1$ для величин индивидуальных полей изменение B_0, а следовательно, и ларморовой частоты ω_0 приводит к следующим ситуациям:

1) Если величины ω_0 и ω сильно различаются, то эффективное поле направлено *параллельно* оси z, поскольку, согласно уравнению (VII. 3), $\operatorname{tg}\theta$ становится примерно равным нулю, т. е. $\theta \approx 0$ или 180° для $\omega_0 < \omega$ или $\omega_0 > \omega$ соответственно (обратите внимание на введенное выше условие $B_0 \gg B_1$).

2) С другой стороны, если $\omega_0 \approx \omega$, то $\operatorname{tg}\theta$ приближается к бесконечности и $\theta = 90°$. $B_{эфф}$ равно тогда B_1, и вектор μ прецессирует с частотой ω_1 вокруг направления B_1, т. е. вокруг оси x' (рис. VII. 2, *б*). Таким образом, μ переходит из основного состояния в возбужденное. Поскольку $B_0 \gg B_1$, ситуация, описанная в случае (2), представляет собой типичное резонансное явление, так как малое периодическое возмущение приводит к большому изменению. Система, однако, испытывает воздействие возмущающего поля только в том случае, когда ларморова частота и частота ω одинаковы.

На практике для создания вращающегося поля B_1 используется магнитное поле B_x, генерируемое вдоль оси x неподвижной системы координат C. Магнитное поле B_x, линейно поляризованное в направлении x, с частотой ω и амплитудой $2B_1$ мо-

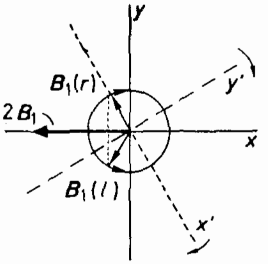


Рис. VII.3. Разложение линейно поляризованного поля с амплитудой $2B_1$ на две вращающиеся компоненты: $B_1(l)$ и $B_1(r)$.

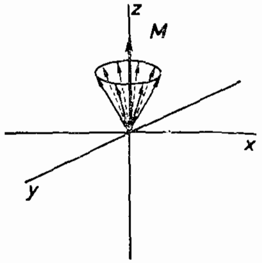


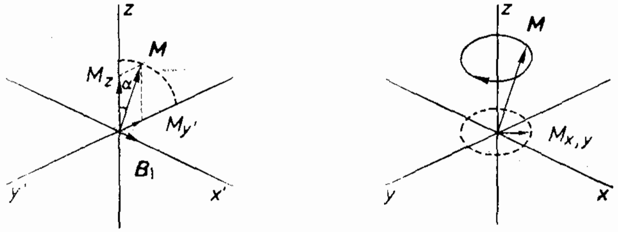
Рис. VII.4. Макроскопическая намагниченность M как результирующая индивидуальных ядерных моментов μ; показаны только моменты ядер, составляющие избыток населенности основного состояния.

жет быть представлено в виде двух вращающихся магнитных векторов $B_1(l)$ и $B_1(r)$, один из которых вращается в нужном направлении. Другой вектор практически не оказывает никакого воздействия на эксперимент (рис. VII.3).

2. РЕЗОНАНС В МАКРОСКОПИЧЕСКОМ ОБРАЗЦЕ

Описанная выше модель применима для изолированного ядра. Попытаемся теперь распространить наш анализ на случай макроскопического образца, т. е. на большое число ядер.

После включения магнитного поля B_0 система приближается к равновесному распределению ядер между энергетическими уровнями α и β. Этот процесс протекает в течение некоторого определенного интервала времени и приводит к соотношению $N_\beta > N_\alpha$ в соответствии с законом распределения Больцмана. В результате появляется макроскопическая равновесная намагниченность M с амплитудой M_0, которая является результирующей индивидуальных магнитных моментов ядер, составляющих



а *б*

Рис. VII.5.
а — генерация поперечной намагниченности $M_{y'}$; *б* — прецессия вектора M в неподвижной системе координат C.

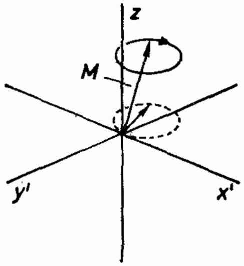


Рис. VII. 6. Движение вектора M во вращающейся системе координат C' в момент медленного прохождения через резонансные условия.

избыток населенности основного состояния (рис. VII. 4). Поскольку ядерные моменты вращаются не в фазе, а статистически распределены по поверхности конуса, в плоскости x, y не возникает никакой компоненты макроскопической намагниченности. Используя передатчик, наложим теперь электромагнитное поле, линейно поляризованное вдоль оси x, с частотой ω и амплитудой $2B_1$, стационарное во вращающейся системе координат. В момент резонанса ($\omega = \omega_0$) происходит взаимодействие между индивидуальными ядерными моментами и полем B_1, которое выводит вектор M из его равновесного положения вдоль оси z. Это в свою очередь приводит к появлению конечной поперечной намагниченности $M_{y'}$ в направлении y' (рис. VII. 5, *а*). В противоположность рассмотренному выше случаю магнитных моментов отдельных ядер вектор M в данном случае не инвертирует, поскольку, когда амплитуда B_1 мала, не все ядерные моменты μ могут поглощать энергию. Следовательно, в неподвижной системе координат M прецессирует вокруг оси z (рис. VII. 5, *б*). В результате этого возникшая поперечная намагниченность также вращается в системе координат C, и ее можно зарегистрировать с помощью приемной катушки вдоль оси y.

На практике этот идеальный случай, когда все ядра макроскопического образца имеют одинаковую ларморову частоту, не реализуется, поэтому поперечная намагниченность возникает как до, так и после достижения точных резонансных условий. Если ω_0 изменяется достаточно медленно, то вектор M описывает окружность во вращающейся системе координат (рис. VII. 6). Если изобразить его компоненты $M_{x'}$ и $M_{y'}$ (обозначаемые как u и v соответственно) как функцию разности частот $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, то получим кривую дисперсии для $M_{x'}$ и кривую поглощения для $M_{y'}$ (рис. VII. 7). Эти компоненты поперечной намагниченности различаются по фазе на 90°, но они обе могут быть измерены, поскольку, согласно закону Фарадея, индуцированный электрический ток в неподвижной системе координат C пропорционален периодическому изменению dM_x/dt или dM_y/dt. В силу очевидных причин приемная катушка монтируется вдоль оси y.

Количественное математическое описание феноменологической модели, приведенной нами выше, было развито Блох

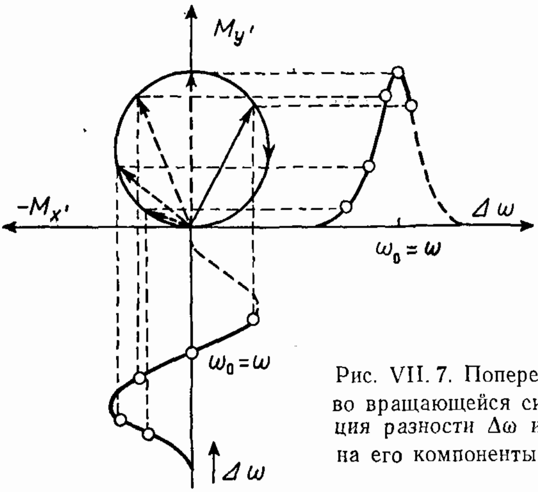


Рис. VII. 7. Поперечная намагниченность $M_{x'y'}$ во вращающейся системе координат как функция разности $\Delta\omega$ и разложение вектора $M_{x'y'}$ на его компоненты $M_{y'}$ и $M_{x'}$.

Результатом его являются хорошо известные уравнения Блоха. Их вывод приводится в приложении (гл. XI), поскольку детальное рассмотрение в основном тексте противоречило бы нашему принципу нематематического изложения. Как результат этой полной теории мы приведем только следующее количественное выражение для поперечной намагниченности $M_{y'}$, которое соответствует сигналу поглощения:

$$M_{y'} = \frac{-M_0\gamma B_1 T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \qquad \text{(VII. 4)}$$

Аналогичные соотношения получены для $M_{x'}$ и соответственно для M_y и M_x в неподвижной системе координат. Уравнения Блоха позволяют, таким образом, рассчитывать компоненты поперечной намагниченности как функцию разности частот $\omega_0 - \omega$, амплитуды поля B_1, равновесной намагниченности M_0 и двух времен релаксации T_1 и T_2 (которые будут рассмотрены в разд. 3). Иначе говоря, используя уравнения Блоха, можно получить форму линии резонансного сигнала, как это показано на рис. VII. 7.

Экспериментальная установка для детектирования сигналов ядерного магнитного резонанса воплощена в индукционном спектрометре Блоха. В отличие от приборов, обсужденных в гл. I, в спектрометре имеются раздельные передающая (L_S) и приемная (L_E) катушки. На рис. VII. 8 схематически изображено это устройство.

Наконец, следует вкратце рассмотреть проблему *контроля отношения поле/частота* в спектрометре ЯМР. Как было объяснено в гл. III, в современном спектрометре осуществляется запись спектров на калиброванной бумаге, а это возможно только

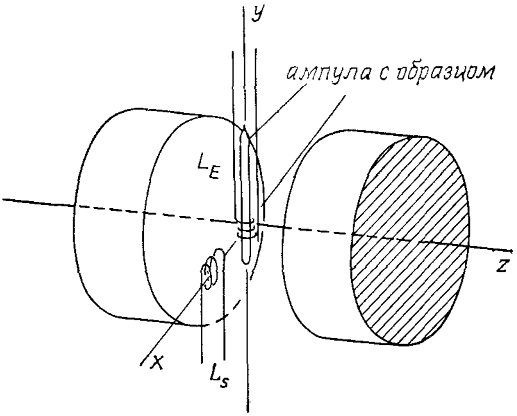


Рис. VII. 8. Схематическая диаграмма индукционного спектрометра Блоха.

тогда, когда отношение напряженности поля к частоте поддерживается постоянным. Для этой цели применяют однн из двух методов, использующнх модуляцию для создания боковой полосы.

При первом методе боковая полоса возннкает в результате модуляции рабочей частоты, создаваемой кварцевым генератором. Эта боковая полоса используется для измерения сигнала ЯМР-поглощения контрольного образца, обычно ЯМР ^{1}H воды, которую помещают в отдельную ампулу рядом с ампулой измеряемого образца. Этот контрольный сигнал, илн *сигнал стабилизации*, используют затем для автоматического регулирования частоты модуляции, которая подстраивается таким образом, чтобы резонансные условия для контрольного образца всегда выполнялись. Измерение спектра анализируемого образца проводят на той же боковой полосе путем развертки поля в месте расположения ампулы с образцом. Изменения частоты модуляции, обусловленные подстройкой поля, обычно не превышают 1 кГц, что соответствует изменению только на 0,015 % для спектрометров на 60 МГц, поэтому калибровка остается практически постоянной. Поскольку анализируемый и контрольиый образцы разделены, это устройство называют системой внешней стабилизации. Получаемая с ее помощью стабильность уменьшает дрейф до величииы около $1 \cdot 10^{-8}$ в час.

В системе *внутренней стабилизации* как контрольный сигнал для подстройки магнитного поля используется один из сигналов аиализируемого образца, иаблюдаемый на боковой полосе с постоянной частотой модуляции. Обычно сигналом стабнлизации служит сигнал контрольного вещества — стандарта (гомоядерная стабилизация). Далее, используя второй и независимый генератор переменной частоты, создают боковую полосу с переменной частотой модуляции, которая служит для наблюдения спект-

ра путем развертки частоты. С помощью этого устройства можно проводить также и эксперименты с полевой разверткой, если, изменяя поле, изменять и частоту стабилизации. Система внутренней стабилизации обладает тем преимуществом, что анализируемое и контрольное вещества испытывают воздействие в точности одного и того же поля. В качестве опорного сигнала стабилизации можно использовать и сигналы других ядер, таких, как ^2H или ^{19}F (гетероядерная стабилизация). Получаемая стабильность ограничивает дрейф до величины около $1 \cdot 10^{-9}$ в час.

3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Как было показано в предыдущем разделе, в эксперименте по ядерному магнитному резонансу выделяют два типа макроскопической намагниченности: продольную намагниченность вдоль оси z и поперечную намагниченность в плоскости x, y. Обе намагниченности подвержены релаксационным процессам, т. е. их величины зависят от времени.

3.1. Продольная релаксация

Создание равновесной намагниченности M_0 после включения внешнего магнитного поля B_0 требует времени T_1, и изменение z-компоненты макроскопической намагниченности подчиняется дифференциальному уравнению первого порядка.

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1 \qquad \text{(VII.5)}$$

Величина $1/T_1$ является, таким образом, константой скорости перехода возмущенной системы в равновесное состояние. Поэтому энергия переносится от спиновой системы к окружению, так называемой *решетке*. Процесс, описываемый уравнением (VII.5), называется *продольной релаксацией*, а T_1 соответственно называют *временем продольной или спин-решеточной релаксации.*

Релаксация играет важную роль при наблюдении резонансных явлений, описанных в разд. 2. Мы уже объясняли ранее, что в отличие от компонент μ_z индивидуальных ядерных моментов макроскопическая намагниченность не поворачивается на 180° в отрицательном направлении оси z при наложении полей B_1 с малыми амплитудами, а только отклоняется от оси z на малый угол α. Следовательно, даже в момент резонанса намагниченность по оси z сохраняется, поскольку система стремится сохранить нормальное больцмановское распределение путем релаксации (уравнение I.11). Часть поглощенной энергии радиочастотного поля переносится поэтому в конце концов на окружение. Величина новой равновесной намагниченности M_z безусловно является функцией времени продольной релаксации

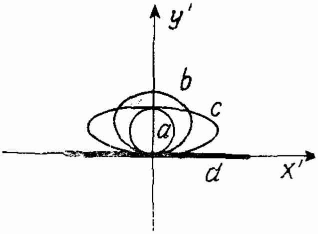


Рис. VII. 9. Движение поперечной намагниченности во вращающейся системе координат как функция амплитуды поля B_1; ситуация d соответствует полному насыщению.

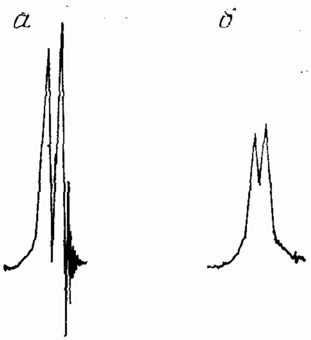


Рис. VII. 10. Влияние атмосферного растворенного кислорода на форму резонансного сигнала.

Показаны линии из спектра *о*-дихлорбензола, ранее представленные на рис. III. 6, *г*. *а* — обезгаженный образец; *б* — образец, содержащий воздух. Оба сигнала были записаны при одной и той же настройке спектрометра — оптимизировали только *y*-градиент.

и амплитуды поля B_1. Из уравнения (VII.4) можно получить, что для сильных полей B_1 интенсивность I в максимуме сигнала ($\omega = \omega_0$) задается выражением

$$I(\omega_0) = \text{const}/B_1T_1 \qquad \text{(VII.6)}$$

Длинные времена релаксации T_1 и большие амплитуды ВЧ-поля уменьшают, следовательно, интенсивность сигнала, т. е. насыщают резонансную линию. По аналогии с рис. VII.7 на рис. VII.9 показано изменение поперечной намагниченности в случае наложения более сильного поля B_1. Вместо окружности вектор $M_{x,y}$ описывает эллипс, короткая ось которого совпадает с осью y'. Диаграмма также показывает, что для кривой дисперсии, записанной для dM_x/dt, не ожидается никакого эффекта насыщения, однако ширина линии очень сильно возрастает. Более короткие времена релаксации, с другой стороны, уширяют резонансные линии. Это является результатом уменьшения времени жизни ядер в возбужденном состоянии, что приводит к неопределенности в значении разности энергий. Согласно принципу неопределенности,

$$\Delta E\,\Delta t \approx \hbar \qquad \text{(VII.7)}$$

и при $\Delta E = h\Delta\nu$ это приводит к $\Delta\nu\Delta t \approx 1/(2\pi)$ или $\Delta\nu = 1/(2\pi\Delta t)$ для неопределенности в значении резонансной частоты. Ширина линии, следовательно, зависит от величины $1/\Delta t$ или $1/T_1$. В органических жидкостях T_1 для протонов обычно имеет величину порядка нескольких секунд или менее, и, таким

образом, вклад спин-решеточной релаксации в ширину линии не превышает 0,1 Гц.

По какому же механизму происходит обмен энергией между решеткой и ядерной спиновой системой? В жидкостях главным механизмом релаксации является диполь-дипольное магнитное взаимодействие; оно существенно поэтому для спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, даже если не приводит к расщеплению линий (см. разд. 3, гл. I). Вращательное и поступательное движения молекулы в жидкости вызывают появление флуктуирующего, т. е. зависящего от времени, магнитного поля, которое может быть описано просто как магнитный шум. Это флуктуирующее поле обладает компонентами $B_{x'}$ и $B_{y'}$, имеющими частоты ω_0, которые удовлетворяют условию резонанса и могут вызвать переходы между стационарными состояниями ядерной спиновой системы. Магнитная энергия, получаемая решеткой, превращается при этом в тепловую. Процесс продольной релаксации протекает особенно эффективно, если в растворе присутствуют парамагнитные вещества. Это происходит потому, что время релаксации T_1 теоретически обратно пропорционально квадрату магнитного момента, который обусловливает появление упомянутого выше флуктуирующего поля. Магнитный момент неспаренного электрона больше, чем ядерный магнитный момент, примерно в 10^3 раз. Поэтому T_1 становится меньше чем 10^{-1} с, и резонансные линии очень сильно уширяются. Присутствие даже следовых количеств кислорода — парамагнитной молекулы — оказывает такой же эффект (рис. VII. 10). Его можно иллюстрировать данными по временам продольной релаксации протонов бензола, измеренными при различных условиях (табл. VII. 1). Особенно большие времена продольной релаксации T_1 наблюдаются в сероуглероде, в котором концентрация магнитных ядер мала (1,1 % ^{13}C), а присутствие атмосферного кислорода резко ускоряет спин-решеточную релаксацию.

Существует и другой механизм продольной релаксации, важной для спектров ЯМР высокого разрешения. Ядра со спиновым квантовым числом $I > 1/2$ имеют сферически несимметричное распределение заряда и характеризуются электрическим квадрупольным моментом Q. Этот момент может взаимодействовать с градиентом электрического поля на ядре, что вызывает релаксацию ядра. Например, для галогенов — хлора, брома и иода —

Таблица VII. 1. Времена продольной релаксации T_1 для бензола (с)

Бензол, обезгаженный при 20 °С	19,9
Бензол в CS_2 (11 об.%, обезгаженный)	60,0
Бензол в присутствии воздуха	2,7

этот механизм настолько эффективен, что их ядра, несмотря на наличие значительного магнитного момента, практически немагнитны и не могут быть изучены методами высокого разрешения. В случае ядер ^{14}N и ^{2}H квадрупольная релаксация менее эффективна, так что их резонанс наблюдать легче. Сигналы ^{14}N ($Q = 2 \cdot 10^{-2}$)* сильно уширены (полуширина достигает нескольких сотен герц), в то время как сигналы ЯМР ^{2}H уширяются незначительно, что является следствием их меньшего квадрупольного момента ($Q = 2{,}77 \cdot 10^{-3}$).

3.2. Поперечная релаксация

В рассмотрении явления ЯМР в рамках классической теории мы выяснили, что в дополнение к продольной намагниченности имеется намагниченность в плоскости x, y, которая обычно называется поперечной или x, y-намагниченностью. Поэтому целесообразно ввести так называемое *время поперечной релаксации* T_2; это особенно важно, поскольку временна́я зависимость $M_{x,y}$ отличается от временно́й зависимости M_z. Время T_2 называют также временем спин-спиновой релаксации в соответствии с тем, что механизмом поперечной релаксации является обмен энергией между индивидуальными спинами (см. ниже). Другое основание для введения понятия T_2 вытекает из рассмотрения ширины линии сигнала ЯМР. Как было отмечено выше, продольная релаксация обычно дает вклад менее 0,1 Гц. Тем не менее наблюдаемые ширины линий больше 0,1 Гц, а в случае твердых тел могут достигать нескольких килогерц. Поэтому удобно ввести другое характеристическое время T_2, меньшее T_1, для описания этой ситуации.

В простейшем случае для жидкостей $T_2 = T_1$; при этом после резонанса скорость исчезновения x, y-компоненты намагниченности совпадает со скоростью восстановления продольной намагниченности M_0 вдоль z-оси. Если поперечная намагниченность может быть уменьшена без одновременного роста z-компоненты, то $T_2 < T_1$. Так же как и в случае спин-решеточной релаксации, флуктуирующие поля могут взаимодействовать с поперечной компонентой $M_{x,y}$, тем самым понижая величину этой компоненты. Зависящие от времени поля $B_{x'}(t)$ и $B_{y'}(t)$, стационарные во вращающейся системе координат, взаимодействуют с M_z, тогда как компонента $M_{x,y}$ может взаимодействовать не только с $B_{x'}(t)$, но и с B_z. Компонента B_z постоянна в лабораторной системе координат; таким образом, поперечная релаксация может происходить также из-за наличия статических полей диполей.

Важный механизм поперечной релаксации основан на обмене энергии внутри спиновой системы. Любой переход ядра между

* В единицах $e \cdot 10^{-28}$ м², где e — заряд протона.

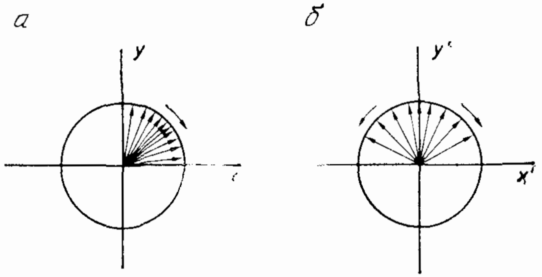


Рис. VII. 11. Поперечная релаксация в лабораторной (*а*) и во вращающейся (*б*) системе координат.

его спиновыми состояниями изменяет локальное поле на соседних ядрах на частоте, которая вызывает переход в обратном направлении. В результате время жизни спинового состояния сокращается и, следовательно, возникает вклад в ширину сигнала ЯМР аналогично случаю спин-решеточной релаксации. При этом общая энергия спиновой системы не изменяется, и поперечная релаксация этого типа может рассматриваться как энтропийный процесс. Напротив, спин-решеточная релаксация является энтальпийным процессом.

В твердых телах поперечная релаксация существенно определяется статическими полями диполей. В отсутствие движения, каждый спин подвержен влиянию несколько отличающегося локального поля в результате дипольного взаимодействия со своими соседями. Вспомним, что поперечная намагниченность $M_{x,y}$ представляет собой макроскопическую величину, возникающую только в том случае, если индивидуальные магнитные моменты в образце имеют одну и ту же ларморову частоту и одинаковый фазовый угол относительно некоторого произвольного начала. Отсюда ясно, что «разбегание» ларморовых частот, происходящее из-за различия локальных полей, приводит к разрушению $M_{x,y}$. Графически это может быть описано как «раскрытие веера» вектора $M_{x,y}$ (рис. VII. 11). Поскольку M_z в принципе не зависит от этого процесса, то общая энергия спиновой системы во внешнем поле B_0 не изменяется (см. выше).

В жидкостях, как правило, наиболее важным фактором, определяющим временну́ю зависимость $M_{x,y}$, является неоднородность магнитного поля B_0. При наложении на индивидуальные ядерные спины различных внешних полей происходит «разбегание» ларморовых частот и уменьшение $M_{x,y}$, полностью аналогичное показанному на рис. VII. 11. Для того чтобы избежать уширения линий, предварительно перед каждой съемкой спектров проводят оптимизацию однородности поля с помощью подстройки градиентов поля. В качестве индикатора однородности

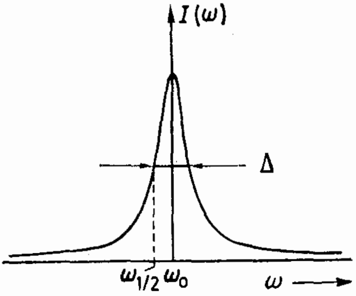


Рис. VII. 12. Сигнал поглощения ЯМР (кривая Лоренца).

Выбранное здесь представление относится к эксперименту с разверткой по частоте, что эквивалентно эксперименту по полевой развертке, взятому ранее за основу. Частота ω осциллирующего поля изменяется, а поле B_0 (т. е. ω_0) удерживается постоянным.

поля используется явление «виглей» (см. рис. III. 6). При быстром прохождении через резонансный сигнал мы наблюдаем вслед за сигналом серию затухающих колебаний. Эти колебания обусловлены тем, что намагниченность M еще не вернулась к своему стартовому значению вдоль z-оси, когда вновь происходит совпадение M по фазе с B_1. В этот момент векторы M и B_1 вновь взаимодействуют. Такое совпадение частот ω и ω_0 повторяется до тех пор, пока не исчезнет поперечная намагниченность. Ясно, что при этом мерой затухания или индикатором однородности магнитного поля $M_{x,y}$ является экспоненциальный спад амплитуды колебаний. При медленном прохождении через резонансный сигнал, описанном выше (разд. 2), не наблюдается никаких виглей. В этом случае резонанс удерживается в течение времени t, причем t больше T_1 и T_2. Таким образом, вектор M адиабатически следует за изменяющимся полем и в конце эксперимента вновь ориентируется вдоль оси z.

Согласно количественному классическому описанию явления резонанса (уравнение VIII. 4) для малых амплитуд поля B_1, т. е. для $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, резонансный сигнал имеет вид

$$I(\omega) = \text{const} \cdot B_1 T_2 / [1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2] \qquad \text{(VII. 8)}$$

Интенсивность сигнала в точке резонанса ($\omega = \omega_0$) прямо пропорциональна времени поперечной релаксации:

$$I(\omega_0) = \text{const} \cdot B_1 T_2$$

Если включить B_1 в константу, то получим следующее выражение для интенсивности сигнала на половине высоты:

$$I_{1/2} = \text{const} \cdot (1/2)\, T_2$$

Поскольку величина $I_{1/2}$ должна соответствовать уравнению (VII. 8), то

$$T_2/2 = T_2/[1 + (\omega_0 - \omega_{1/2})^2 T_2^2]$$

откуда $\omega_0 - \omega_{1/2} = 1/T_2$ или $\Delta = 2/T_2$ (VII. 9)

где Δ — ширина резонансного сигнала на половине высоты (рис. VII. 12). Поскольку затухание $M_{x,y}$ вызывается неоднород-

ностью магнитного поля и естественной спин-спиновой релаксацией, можно записать

$$\Delta = 2/T_2^*, \quad \text{где} \quad 1/T_2^* = \gamma \Delta B_0/2 + 1/T_2 \qquad \text{(VII. 10)}$$

Здесь первый член соответствует вкладу неоднородности в ширину. Если T_2^* измеряется в секундах (с), то величина Δ в герцах имеет вид $\Delta = 1/\pi T_2^*$. Уравнение (VII. 8) описывает *лоренцеву кривую*, а сигнал называют *лоренцевой формой линии*.

Эффективное понижение времени поперечной релаксации происходит в том случае, если рассматриваемые ядра периодически изменяют свои ларморовы частоты. Это явление представляет большой интерес для химии, так как для различных внутри- и межмолекулярных динамических процессов, таких, как протонный обмен, конформационные переходы (валентная таутомерия), могут происходить быстрые и обратимые изменения резонансных частот отдельных протонов. В том случае, если этот механизм целиком определяет поперечную релаксацию, то из температурно-зависимых величин T_2, которые связаны с ширинами линий (уравнение VII. 9), можно определить значения скоростей реакций. Таким образом, с помощью спектроскопии ЯМР могут исследоваться кинетические процессы, и этот метод играет важную роль в исследовании быстрых обратимых реакций.

4. ИМПУЛЬСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

До сих пор наше описание ЯМР-экспериментов касалось ситуаций, когда для возбуждения использовались относительно слабые поля B_1 (порядка нескольких десятых миллигаусса или менее 1 Вт). В этом разделе мы обсудим эксперименты с использованием сильных полей B_1 (порядка 10—400 Гс или нескольких сотен киловатт). Во избежание полного насыщения спиновой системы эти сильные поля могут быть приложены лишь в течение короткого интервала времени. Поля, удовлетворяющие этим условиям, называют радиочастотными (или высокочастотными) импульсами или просто РЧ-(и ВЧ)-импульсами.

Наложение ВЧ-импульса на спиновую систему вызывает отклонение вектора M от z-оси и появление x, y-намагниченности, как показано на рис. VII. 5, *а*. В результате в катушке приемника, расположенной вдоль x-оси лабораторной системы координат, возникает переменное напряжение, экспоненциально затухающее до нуля с постоянной времени T_2^*. Сигнал приемника, называемый *спадом свободной индукции* (ССИ), изображен на рис. VII. 13.

Угол отклонения, или «угол поворота» α, вектора M (рис. VII. 5, *а*) определяется соотношением

$$\alpha = (\gamma/2\pi) B_1 t_p \qquad \text{(VII. 11)}$$

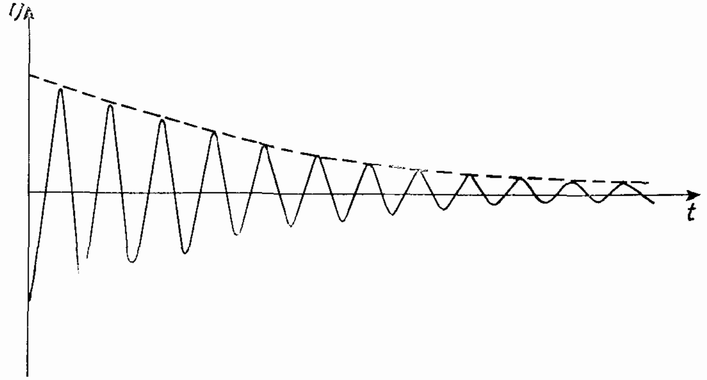


Рис. VII. 13. Зависимость напряжения U, индуцированного в приемной катушке вращающейся компонентой $M_{x'y'}$, от времени.

где $(\gamma/2\pi)B_1$ — амплитуда, или мощность, импульса, t_p — *длительность*, или *ширина*, импульса. Нужные значения угла поворота получают путем изменения обеих этих величин. Часто используется угол $\alpha = 90°$, при этом вектор суммарной намагниченности располагается в плоскости x, y и сигнал имеет максимальную интенсивность. Другой случай: $\alpha = 180°$, при этом M инвертируется и ориентируется в направлении $-z$. Это соответствует обращению поляризации спиновой системы или формально отрицательной спиновой температуре в соответствии с больцмановским распределением (разд. 3, гл. 1). ВЧ-поля, соответствующие указанным выше углам, называются 90°-ными или 180°-ными (π) импульсами.

Использование импульсов будет теперь продемонстрировано на двух экспериментах, предназначенных для измерения времен T_1 и T_2.

4.1. Измерение T_1

Значение времени релаксации T_1 индивидуальных ядер стали недавно использовать для изучения динамических свойств молекул (об этом более подробно см. в гл. X). В настоящее время часто проводят измерения скоростей продольной релаксации ($1/T_1$) ядер углерода-13. Существуют различные методы измерения T_1; мы обсудим только наиболее часто используемый *метод инверсии — восстановления*.

Прежде всего рассмотрим макроскопическую намагниченность M во вращающейся системе координат (рис. VII. 14, *а*). 180°-ный импульс, наложенный на систему в начале эксперимента, ориентирует вектор M вдоль направления $-z$ (*б*). В результате спин-решеточной релаксации значение M умень-

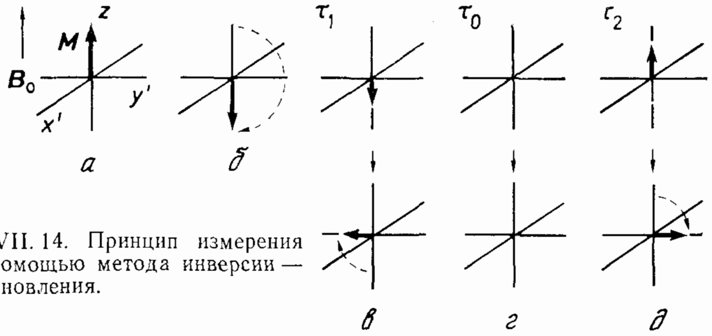


Рис. VII. 14. Принцип измерения T_1 с помощью метода инверсии — восстановления.

шается (*в*), проходя через нуль (*г*), и начинает возрастать в положительном направлении оси z (*д*), достигая в конце концов своего первоначального значения. Обозначим времена для ситуаций *в* — *д* как τ_1, τ_0 и τ_2 (после 180°-ного импульса). В моменты τ_1 и τ_2 намагниченность может быть обнаружена с помощью 90°-ных импульсов, которые ориентируют M вдоль положительного и отрицательного направлений соответственно. Оба сигнала различаются по фазе на 180°, что приводит к линиям испускания и поглощения соответственно. В момент τ_0 сигнал не наблюдается, так как намагниченность в образце отсутствует. Отсюда получаем соотношение

$$\tau_0 = T_1 \ln 2 = 0{,}693 T_1 \qquad \text{(VII. 12)}$$

которое может быть использовано для определения времени релаксации T_1. Кроме того, значение T_1 может быть определено

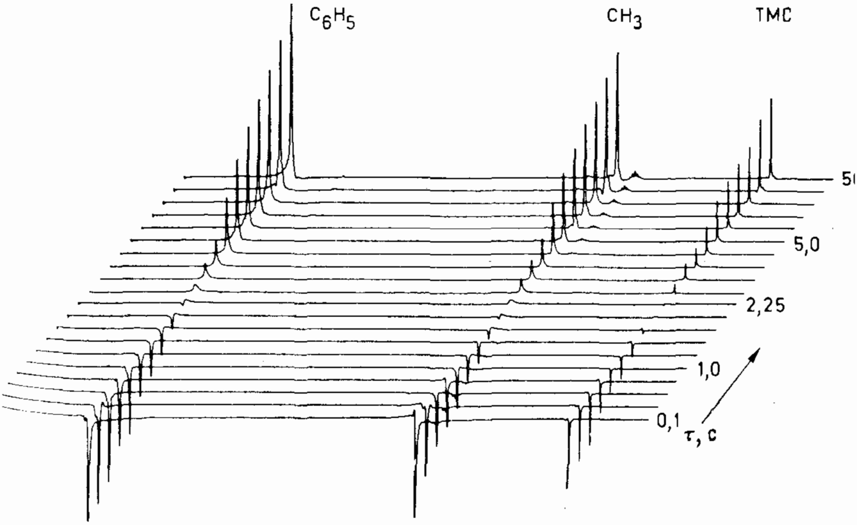


Рис. VII. 15. Инверсия — восстановление в спектре ЯМР толуола.

более точно с помощью полулогарифмической зависимости интенсивности $M_0 - M_z$ от τ, так как из уравнения (VII. 5) путем интегрирования можно получить

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln 2M_0 - \tau/T_1 \qquad \text{(VII.13)}$$

Пример использования этой методики для случая спектра ЯМР ^1H толуола показан на рис. VII. 15. Каждый спектр представляет собой результат наложения на образец последовательности импульсов 180°, τ, 90°, причем время задержки (τ) изменялось от 0,1 до 50 с. Из приведенных спектров можно найти значение τ_0 ароматических протонов, равное 2,25 с, что приводит к значению T_1 около 3 с. Для метильных протонов времена T_1 несколько короче.

4.2. Эксперимент «спинового эха»

Физика этого эксперимента может быть лучше всего пояснена с помощью диаграммы, показанной на рис. VII. 16. Случай *а* соответствует макроскопической намагниченности *M*, ориентированной вдоль оси *z* лабораторной системы координат. Импульс, приложенный вдоль x'-направления вращающейся системы координат, приводит к отклонению вектора, показанному выше. После 90°-ного импульса вектор *M* окажется ориентированным вдоль оси y' (*б*). Из-за неоднородности магнитного поля B_0 индивидуальные ядерные спины начнут разбегаться и величина поперечной намагниченности уменьшится (*в*). Через определенный промежуток времени τ накладывают 180°-ный импульс, так что все векторы поворачиваются и переориентируются вдоль направления $-y'$ (*г*). *Однако теперь их относительное* движение происходит таким образом, что в момент времени они будут сфокусированы вдоль $-y'$(*д*). Теперь с помощью приемной катушки можно обнаружить результирующую поперечную намагниченность в форме сигнала — спиновое эхо. Таким образом, здесь используется импульсная последовательность 90°, τ, 180°.

Из проведенного анализа становится ясным, что интенсивность сигнала «спин-эхо» должна зависеть только от скорости поперечной релаксации, т. е. от необратимой потери поперечной

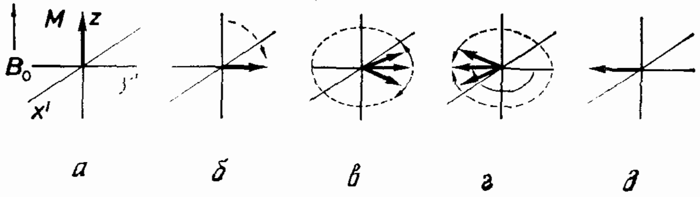


Рис. VII. 16. Спиновое эхо (схема)

намагниченности за время 2τ, поскольку вклад неоднородности поля в процесс разбегания элементарных спинов за счет рефокусировки сводится к нулю. Если это так, то амплитуда сигнала спин-эха должна быть пропорциональна $\exp(-2\tau/T_2)$. На практике ситуация осложняется процессами диффузии, приводящими к изменению положений спинов в магнитном поле, что в свою очередь вызывает размывание резонансных частот спинов. Однако это усложняющее обстоятельство можно довольно изящно обойти, если вместо единственного 180°-ного импульса в момент τ использовать серию импульсов в момент τ, 3τ, 5τ и т. д. (последовательность импульсов Карра — Перселла). Уменьшение амплитуды спиновых эхо, записываемых в моменты 2τ, 4τ, 6τ и т. д., теперь оказывается пропорциональным $\exp(-t/T_2)$, и если только интервал между импульсами мал, то влиянием диффузии можно пренебречь.

4.3. Импульсная спектроскопия ЯМР-ФП

На примере описанных выше двух импульсных экспериментов было показано, как можно использовать сильные ВЧ-поля для поворотов вектора намагниченности M в определенных направлениях в координатной системе и для изучения релаксационного поведения намагниченности. Предложено много разновидностей этих экспериментов, проводимых в жидкостях и твердых телах и основанных на использовании определенных последовательностей импульсов. Эти последовательности образуют основу отдельной области спектроскопии ЯМР, называемой *импульсной спектроскопией*. Наиболее важные приложения импульсной спектроскопии появились после того, как Эрнст и Андерсон показали, что ВЧ-импульсы могут использоваться для возбуждения обычных спектров ЯМР высокого разрешения, а также после того, как были найдены способы анализа сигналов, детектируемых в ходе импульсного возбуждения.

Если к спиновой системе многократно прикладывать сильные ВЧ-импульсы в течение коротких интервалов времени, то возникает ситуация, при которой одновременно возбуждаются ядра с ларморовыми частотами ν_i в диапазоне частот $\Delta\nu$. Это происходит потому, что импульсно-модулированное ВЧ-поле с несущей частотой ν_0, т. е. последовательность импульсов с частотой ν_0 и длительностью t_p, создает боковые полосы в диапазоне частот $\pm 1/t_p$, разделенные интервалом частот $1/t_r$, где t_r — период повторения импульсов. Это наглядно показано на рис. VII. 17, где последовательность импульсов *а* переходит в частотной области в спектр *б*.

Заметим, что этот эксперимент, очевидно, эквивалентен наложению большого числа полей B_1 с разными частотами ν_i, что в принципе может быть реализовано в многоканальном

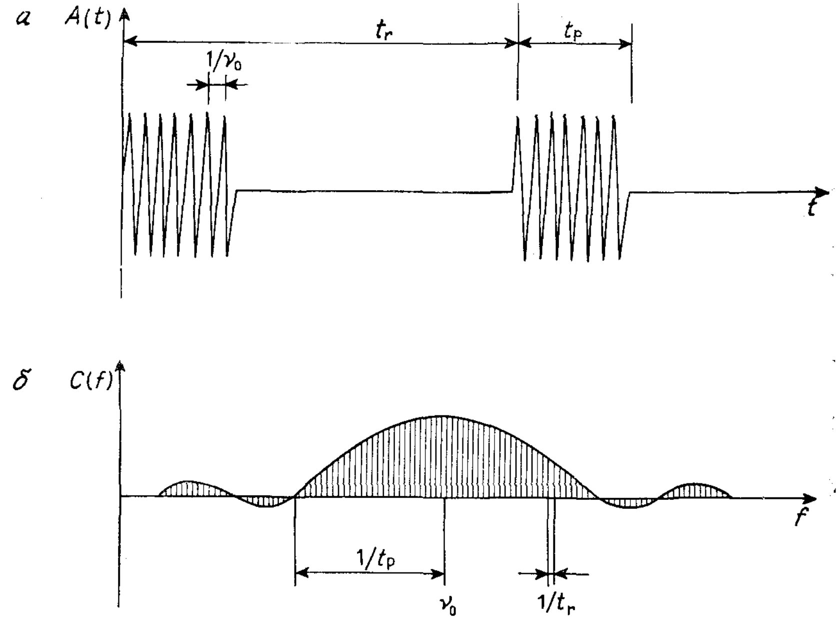


Рис. VII. 17.
а — последовательность ВЧ-импульсов с частотой ν_0, длительностью t_p и периода повторения t_r; *б* — соответствующие частотные компоненты.

спектрометре с большим числом генераторов, равномерно ра пределенных в исследуемой области спектра и используемых для одновременного возбуждения всех резонансных линий. В дей ствительности для этой цели может быть использовано сильно ВЧ-поле, что следует из уравнения (VII. 2), которое дает вели чину эффективного поля $B_{эфф}$

$$|B_{эфф}| = (2\pi/\gamma)\,[(\nu - \nu_i)^2 + (\gamma B_1/2\pi)^2]^{1/2} \qquad \text{(VII.}$$

Для больших полей B_1, удовлетворяющих условию $(\gamma/2\pi)B_1 \gg \Delta\nu$, можно пренебречь членом с $(\nu - \nu_i)$, откуда следу приближенное соотношение

$$B_{эфф} \approx B_1 \qquad \text{(VII.}$$

Для ядер с резонансными частотами в области $\Delta\nu$ вектор магниченности прецессирует вокруг B_1. Для 90°-ного импул $(\gamma B_1 t_p = \pi/2)$ указанное выше условие для $(\gamma/2\pi)B_1$ вып няется, если

$$t_p \ll 1/(4\pi\,\Delta\nu) \qquad \text{(VII.}$$

Таким образом, требуются короткие длительности импульс как правило, составляющие несколько микросекунд.

К тому же выводу можно прийти, если еще раз взглянуть на рис. VII, 17, *б*, где показано соотношение между диапазоном частот и числом боковых полос, с одной стороны, и между диапазоном частот и параметрами t_p и t_r — с другой. Таким образом, импульсное возбуждение ЯМР требует малых значений t_p и больших значений t_r. В пределе с ростом t_p величина $\Delta\nu$ уменьшается до нуля и боковые полосы исчезают. Тогда мы получаем ситуацию, аналогичную той, которая встречается в традиционном эксперименте с непрерывно накладываемым полем B_1. В то же время если t_r уменьшится, то разность частот между индивидуальными боковыми частотами будет возрастать, пока наконец мы вновь не придем к непрерывному (стационарному) случаю.

Каково же преимущество новой техники возбуждения по сравнению с традиционной стационарной спектроскопией? Это выяснить весьма просто. Допустим, что спектр ЯМР с шириной 500 Гц обнаруживает 10 линий с полушириной 0,5 Гц. Для того чтобы записать этот спектр, мы обычно выбираем время записи 250 или 500 с. Очевидно, что только 2 % времени прохождения используется для регистрации интересующей нас информации, что соответствует времени, необходимому для измерения самих резонансных сигналов. Остающееся время фактически теряется впустую, на запись шума. При использовании обычного стационарного спектрометра с единственным генератором мы, впрочем, не имеем другого способа для записи неизвестного спектра, кроме медленного прохождения через спектральную область, проверяя в каждой точке, происходит ли поглощение или нет. Только импульсная техника дает нам метод, который позволяет существенно уменьшить время, необходимое для осуществленя этой части эксперимента. Практически наше ВЧ-поле становится полихроматическим.

Далее необходимо рассмотреть, какие сигналы детектируются после возбуждения и как их можем проанализировать. Если вновь обратиться к сопоставлению метода ЯМР и оптической спектроскопии, описанному в гл. I, то можно прийти к выводу, что при использовании полихроматического облучения нам, очевидно, потребуется устройство, эквивалентное призме в оптической спектроскопии.

Для того чтобы разобраться в этой части эксперимента, сначале обсудим более детально характер сигнала в приемнике. В случае спектра, состоящего из единственной линии, будет записываться спад свободной индукции, показанный на рис. VII. 13. Мы уже знаем, что огибающая кривой спада определяется временем T_2^*; кроме того, интервал времени между максимумами этой затухающей синусоиды соответствует обратной величине от разности частот $\Delta\nu_i$ между частотой импульса ν_0 и ларморовой частотой ν_i измеряемой резонансной

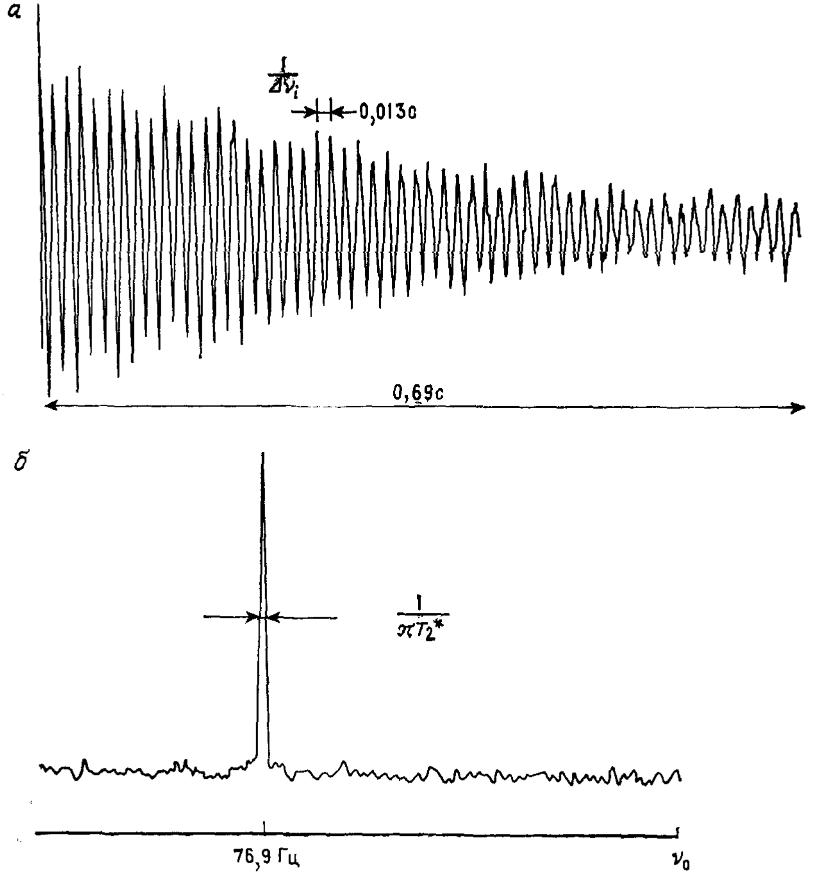


Рис. VII. 18. Сигнал приемника, соответствующий одиночному сигналу ЯМР.
а — во временно́м представлении как спад свободной индукции (ССИ); *б* — в частотном представлении в форме кривой Лоренца.

линии. Таким образом, кривая спада во временном представлении содержит всю информацию, необходимую для описания сигнала ЯМР в частотном представлении, так как величина $\Delta\nu_i$ определяет положение линии (относительно ν_0), а величина T_2^* — форму линии. Следовательно, регистрация временно́й зависимости спада x, y-намагниченности полностью эквивалентна записи спектра в традиционной форме частотного представления (рис. VII. 18), но она требует менее 1 с.

Важно понять, что обе формы спектров ЯМР, показанные на рис. VII. 18, являются двумя представлениями одних и тех же данных. Одно из этих представлений осуществляется на временно́й шкале (*временно́е представление*), при этом спек-

является функцией времени $f(t)$. Другое представление осуществляется в частотной шкале (*частотное представление*), а спектр является функцией частоты $F(\nu)$. Переход от одного представления к другому осуществляется с помощью хорошо известной математической процедуры: *преобразования Фурье*. В этом смысле спад свободной индукции и стационарный спектр образуют пару функций, связанных преобразованием Фурье (пару Фурье).

В математике оба представления сигнала приемника связаны между собой следующим соотношением: для временно́й области

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) \exp(-i2\pi\nu t)\, d\nu \qquad \text{(VII. 17)}$$

и для частотной области

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i2\pi\nu t)\, dt \qquad \text{(VII. 18)}$$

(здесь $i = \sqrt{-1}$). Преобразование $f(t) \rightarrow F(\nu)$ проводится по точкам с помощью соотношения

$$F_j = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} T_k \exp\left(\frac{-2\pi ijk}{N}\right) \qquad \text{(VII. 19)}$$

где F_j — j-я точка в частотной области, T_k — k-я точка во временной области, N — общее число точек. Выражение (VII. 19) может быть вычислено с помощью миникомпьютера с использованием предложенного Кули и Тьюки стандартного алгоритма, детали которого лежат вне нашего рассмотрения. Указанные математические процедуры позволяют нам анализировать сигнал приемника и частоты, определяющие спад свободной индукции.

На практике спад свободной индукции спектра ЯМР имеет значительно более сложную форму, чем та, которая приведена на рис. VII. 13, так как спад определяется наложением отдельных резонансных сигналов, включая шумы. Пример такого спада приведен на рис. VII.19, *а*. Однако ничто не мешает зафиксировать сигнал в цифровой форме в памяти компьютера импульсного фурье-спектрометра и позже преобразовать в спектр частотного представления.

Так как сбор данных происходит быстро (за 1 с или быстрее), то, конечно, лучше накапливать отдельные спады свободной индукции прежде, чем будет проведено преобразование

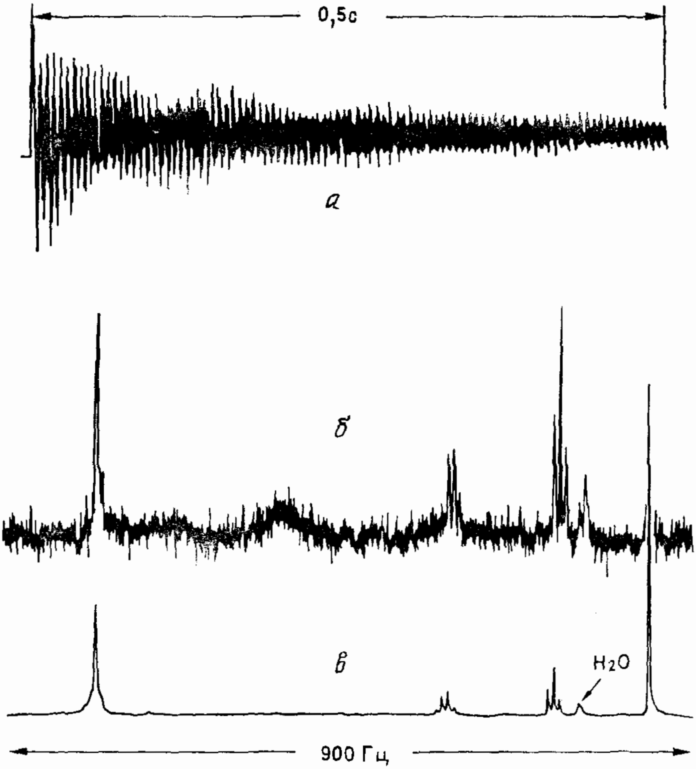


Рис. VII. 19. Фурье-преобразование сигнала ЯМР 0,1 %-ного раствора этилбензола [1].

а — спад свободной индукции; *б* — обычный стационарный спектр, время прохождения 1000 с; *в* — фурье-спектр 1000 импульсов с периодом повторения 1 с.

Фурье. Запись нескольких сотен импульсов требует минуты, и, следовательно, можно существенно улучшить отношение сигнал/шум (рис. VII. 19). Это делает фурье-технику важнейшим методом для спектроскопии ЯМР «малочувствительных» ядер (например, ^{13}C или ^{15}N); исследования в этом направлении существенно продвинулись вперед только после внедрения импульсной фурье-спектроскопии. То, что на ранних стадиях казалось техникой, предназначенной для решения лишь некоторых специальных проблем, вскоре вылилось в наиболее мощный метод современной спектроскопии ЯМР и открыло новые сферы применения. Мы вернемся к импульсному методу в гл. IX при обсуждении различных экспериментальных аспектов, связанных с применением этой техники в спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

Литература *

1. Technical Bulletin, Varian Associates, Palo Alto, Calif.

Рекомендуемая литература

Учебники: Б3, Б5, Б13, Б23, Б45, Б49.

Обзорные статьи

а) *Marshall A. G., Comisarow M. B.*, Fourier Transform Methods in Specti scopy, J. Chem. Educ., **52**, 638b (1975).
б) *Smith W. B., Proulx T. W.*, Pulse-NMR — An Old Analytical Technique Oft Neqlected by the Chemist, J. Chem. Educ., **53**, 700 (1976).

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в кон книги.

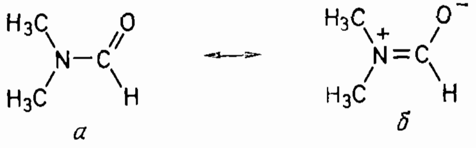
Глава VIII

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

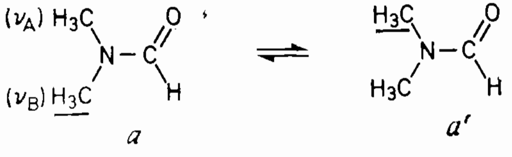
Как уже отмечалось во введении и предыдущих главах, спектроскопию ядерного магнитного резонанса можно использовать для изучения быстрых обратимых реакций. Форма линий сигналов ЯМР чувствительна к процессам химического обмена, если эти процессы оказывают влияние на параметры ЯМР изучаемого ядра. Поэтому спектры ЯМР многих соединений зависят от *температуры* В *последующих разделах мы обсудим* физическую сущность этого явления, которое называют сейчас динамическим ЯМР, и проиллюстрируем его применение в органической химии на конкретных примерах.

1. ОБМЕН ПРОТОНОВ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЯМИ С РАЗЛИЧНЫМИ ЛАРМОРОВЫМИ ЧАСТОТАМИ

Рассмотрим вначале классический пример N,N-диметилформамида. Связь C—N между карбонильной группой и атомом азота в этом соединении имеет существенно двойной характер, что можно представить вкладом канонической структуры *б* в



резонансный гибрид. В плоской конформации, соответствующей минимуму энергии молекулы, протоны обеих метильных групп находятся в различных химических окружениях и поэтому имеют разные резонансные частоты ν_A и ν_B. Внутреннее вращение вокруг связи N—CO приводит к внутримолекулярному обмену положениями метильных групп $a \rightleftarrows a'$. Однако этот обмен при комнатной температуре протекает с низкой частотой,



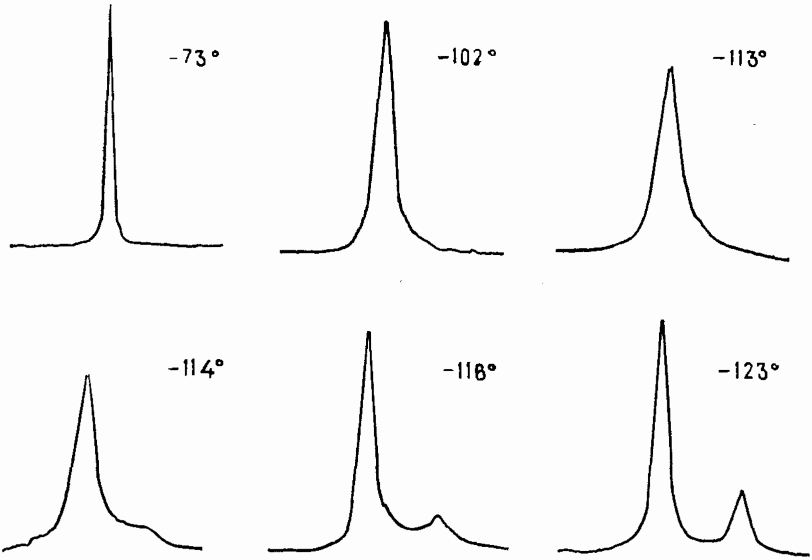
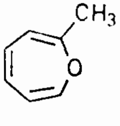


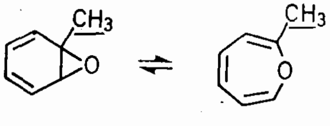
Рис. VIII. 1. Сигналы метильных протонов в спектре ЯМР ^{1}H 2-метилоксепина (137) при различных температурах (°С).

поскольку энергетический барьер такого процесса высок (около 88 кДж/моль, или 21 ккал/моль). Время пребывания метильных групп в *цис*- или *транс*-положениях по отношению к карбонильной группе достаточно велико, и поэтому для них наблюдаются два раздельных сигнала (см. рис. 3 в главе «Введение»). Если повышать температуру, то эти сигналы уширяются и наконец при температурах выше 120 °С сливаются в одну линию. Очевидно, что при повышенных температурах исчезает возможность различить метильные группы в *цис*- и *транс*-положениях.

Такая же температурная зависимость наблюдается в спектре протонного резонанса для сигналов 2-метилоксепина (**137**). Если мы будем следить только за сигналом метильной группы, то изменение спектра ЯМР в зависимости от температуры проявляется отчетливо (рис. VIII. 1). Это изменение можно объяснить протеканием обратимой валентной изомеризации 2-метилоксепина в 2-метилбензолоксид (*в* ⇄ *г*), которая при комнатной



137



в *г*

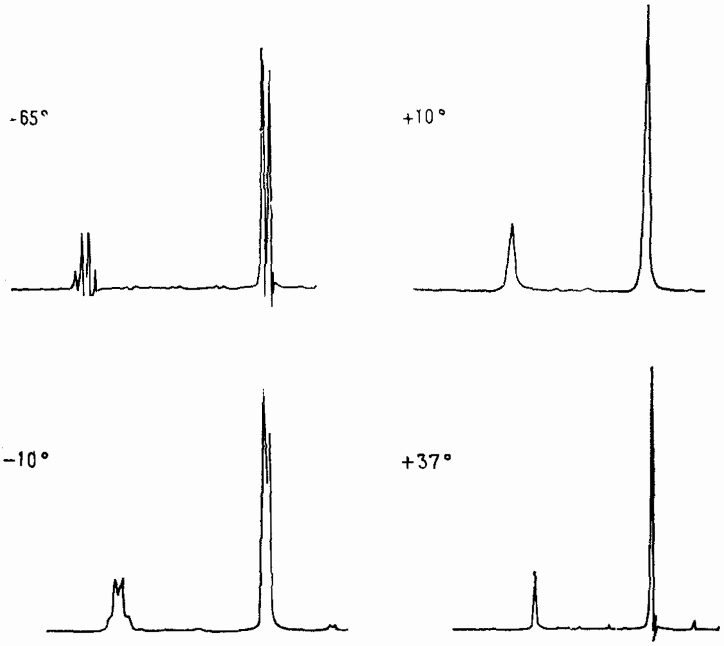


Рис. VIII. 2. Спектр ЯМР ^1H метанола при разных температурах (°С).

температуре является быстрым процессом. Она вызывает периодическое изменение химического окружения метильных протонов и их ларморовой частоты. Здесь энергетический барьер составляет только около 30 кДж/моль (7 ккал/моль), поэтому отдельные резонансные сигналы метильных групп двух изомеров можно наблюдать только при очень низких температурах. Кроме того, видно, что эти сигналы имеют различную интенсивность, поскольку изомеры различаются по энергии и поэтому присутствуют в различных концентрациях.

Еще один важный тип изменений спектра в зависимости от *температуры можно* проиллюстрировать спектром метанола (рис. VIII. 2). При —65 °С наблюдается мультиплетное расщепление, ожидаемое для системы AX_3. Тонкая структура, обусловленная спин-спиновым взаимодействием, при повышенных температурах становится менее отчетливой и наконец исчезает вследствие увеличивающегося уширения линий. При 37 °С вновь наблюдаются узкие сигналы, но уже без спин-спинового расщепления; кроме того, уменьшается разность химических сдвигов между сигналами CH_3 и OH. Сигнал OH смещается в сторону сильного поля, поскольку водородные связи диссоциируют с повышением температуры.

Общая причина описанных выше эффектов состоит в том, что разность энергий между магнитными положениями с различными ларморовыми частотами очень мала. Для того чтобы измерить такие малые разности, время жизни ядра в каждом положении τ должно быть достаточно длинным. В соответствии с принципом неопределенности нижний предел для τ дается выражением

$$\tau\delta\nu \approx (1/2)\pi \qquad \text{(VIII. 1)}$$

где $\delta\nu = \Delta E/h$ — разность резонансных частот $\nu_a - \nu_b$ для двух положений. Если τ становится слишком малым, то наблюдается спектр, усредненный по времени.

В случае диметилформамида уравнение (VIII. I) нарушается, когда частота внутреннего вращения повышается с температурой и тем самым вызывает уменьшение времени жизни протонов метильных групп в положеннях с разными ларморовыми частотами. Это справедливо и для взаимопревращения валентных таутомеров — 2-метилоксепина и 2-метилбензолоксида. В этом случае высокие скорости реакции при комнатной температуре сокращают время жизни ниже допустимого предела. И в случае метанола наблюденне спин-спинового расщепления эквивалентно измерению очень малых разностей энергий. Гидроксильные протоны связаны с остаткамн OCH_3, которые в разных молекулах имеют различные значения полного спина (+3/2, +1/2, —1/2, —3/2), что и приводит к появлению разных ларморовых частот. Для разрешения соответствующих разностей энергий время жизни протона OH-группы в каждом из положений должно удовлетворять уравнению (VIII. 1). Для этого межмолекулярный обмен через водородные связи должен быть медленным. В противном случае различия между индивидуальными сигналами исчезают и регистрируется только усредненный по времени спектр.

В этом отношении спектрометр ЯМР подобен фотоаппарату, который заряжен пленкой низкой чувствительности. Чтобы получить отчетливую фотографию, мы должны снимать объект с длительной выдержкой Поэтому наш объект, в данном случае изучаемое ядро, должен достаточно долго оставаться на своем месте в данном окруженни. В сравнении с этим инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия — значительно более быстрые методы, и здесь обычно не наблюдается временного усреднения спектральных параметров. Объяснение этого отличия основано на том факте, что индивидуальные линии в таких спектрах соответствуют отдельным энергням. Так, разность в волновых числах 10 $см^{-1}$ эквивалентна ΔE 119,7 Дж/моль (28,6 кал/моль), в то время как разница в 100 Гц при рабочей частоте 60 МГц, как уже отмечалось выше, соответствует значению ΔE только около $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ Дж/моль (10^{-7} кал/моль).

1.1. Количественное описание динамического ЯМР

Чтобы установить количественную корреляцию между формой линии спектра ЯМР, с одной стороны, и механизмом и кинетикой описанных динамических процессов, с другой, надо найти соотношение между временами жизни протонов в положениях А и В и формой линии сигнала ЯМР. Это можно сделать на основе уравнений Блоха, которые описывают форму резонансного сигнала как функцию текущей частоты ν и времени поперечной релаксации T_2. Поскольку, как отмечено в разд. 3.2 гл. VII, процессы химического обмена представляют собой эффективный механизм поперечной релаксации, их влияние на форму линии ЯМР является функцией T_2.

Для представленного случая, когда динамический процесс вызывает изменение ларморовых частот $\nu_a \rightleftarrows \nu_b$, необходимо модифицировать уравнения Блоха, так как в своей обычной форме они позволяют рассчитать только сигналы при ν_a и ν_b. Помимо обычных релаксационных эффектов химическое равновесие вызывает зависящие от времени изменения намагниченности в каждом из положений

$$\mathrm{A} \underset{k_\mathrm{B}}{\overset{k_\mathrm{A}}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}$$

При этом намагниченность в плоскости xy в положении А вследствие переноса ядер из положения В увеличивается на величину, пропорциональную $k_\mathrm{B}M_\mathrm{B}$. В то же время происходит ее уменьшение, пропорциональное величине $k_\mathrm{A}M_\mathrm{A}$, из-за перехода ядер в положение В. Аналогичная ситуация создается для положения В. Подробное рассмотрение этих величин (см. гл. IX) приводит к следующему уравнению *формы линии* $g(\nu)$ резонансного сигнала:

$$g(\nu) = [(1 + \tau\pi\Delta)P + QR]/(4\pi^2P^2 + Q^2) \qquad \text{(VIII. 2)}$$

где $P = (0{,}25\,\Delta^2 - \nu^2 + 0{,}25\,\delta\nu^2)\tau + \Delta/4\pi$; $Q = [-\nu - 0{,}5(p_\mathrm{A} - p_\mathrm{B})\delta\nu]\tau$; $R = 0{,}5(p_\mathrm{A} - p_\mathrm{B})\delta\nu - \nu(1 + 2\pi\tau\Delta)$; $\tau = \tau_\mathrm{A}\tau_\mathrm{B}/(\tau_\mathrm{A} + \tau_\mathrm{B})$; $\tau_\mathrm{A}, \tau_\mathrm{B}$ — средние времена жизни ядер в положениях А и В соответственно; $p_\mathrm{A}, p_\mathrm{B}$ — мольные доли компонентов А и В соответственно; $\delta_\nu = \nu_\mathrm{A} - \nu_\mathrm{B}$ — разность резонансных частот ядер (Гц) в положениях А и В; Δ — ширина сигнала на половине высоты (Гц) в отсутствие обмена ($\tau \to \infty$), причем для простоты в этом случае Δ_A принято равным Δ_B; ν — текущая частота (Гц). Кроме того, для *средних времен жизни* τ_A и τ_B существуют соотношения

$$\tau_\mathrm{A} = \tau/p_\mathrm{B} = 1/k_\mathrm{A} \quad \text{и} \quad \tau_\mathrm{B} = \tau/p_\mathrm{A} = 1/k_\mathrm{B} \qquad \text{(VIII. 3)}$$

На рис. VIII. 3 приведен результат расчета по уравнению (VIII. 2) для типичного случая обменного процесса. Для значений $\delta\nu =$

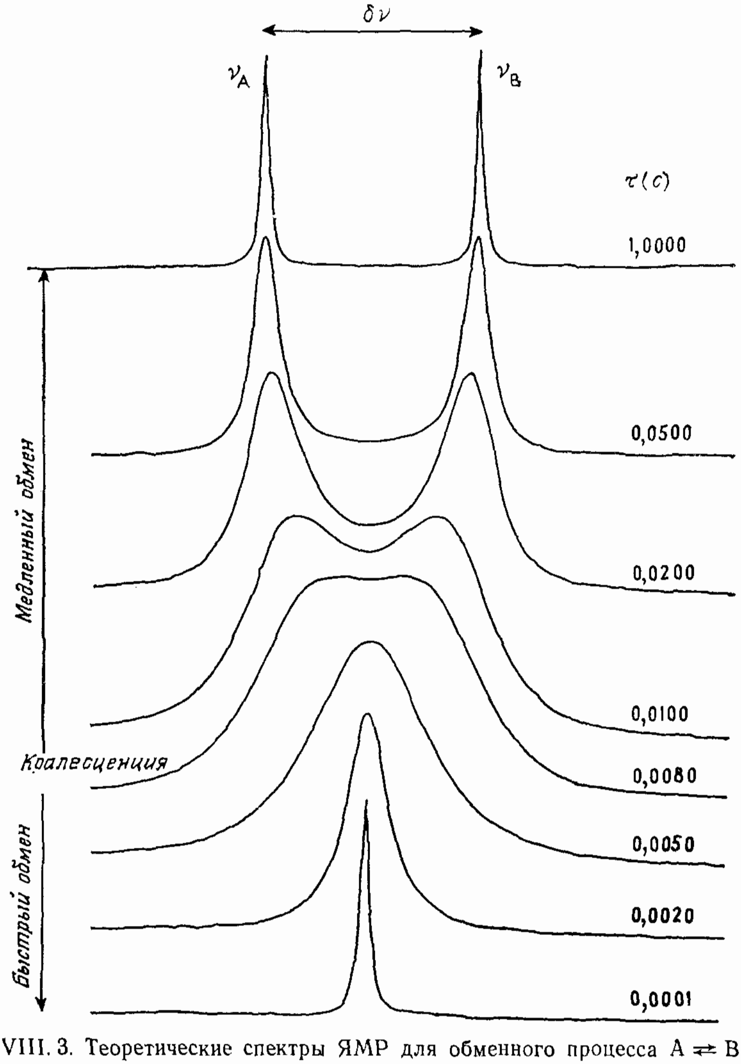


Рис. VIII. 3. Теоретические спектры ЯМР для обменного процесса A ⇄ B как функция параметра τ.

$= 30$ Гц, $p_A = p_B = 0{,}5$ и $\Delta = 1{,}0$ Гц и разных по величине τ получаются различные формы линии $g(\nu)$. При больших значениях наблюдаются отдельные сигналы при ν_A и ν_B. Эта область называется областью *медленного обмена. В точке коалесценции* два сигнала сливаются в широкую линию, а в области *быстрого обмена* спектр превращается в синглет с нормальной шириной линии, которая расположена при частоте $(\nu_A + \nu_B)/2$. При быстром обмене каждый из параметров $\bar{P}$ спектра ЯМР является

усредненной величиной в соответствии с выражением

$$\widetilde{P} = p_A P_A + p_B P_B \qquad (VIII.4)$$

где P_A и P_B — рассматриваемые параметры в положениях A и B соответственно.

1.2. Формулы химической кинетики

Уравнение (VIII. 2) имеет большое значение, так как оно открывает возможность определить константы скорости, если обратимая химическая реакция сопровождается изменением ларморовой частоты одного или большего числа ядер. Порядок величины констант скоростей, которые можно определить этим методом, лежит между 10^{-1} и 10^5 $с^{-1}$. Интересующие нас динамические процессы являются реакциями первого порядка и характеризуются энергетическими барьерами от 20 до 100 кДж/моль (5—25 ккал/моль). В общем скорости этих процессов слишком высоки, для того чтобы определять их, используя классические кинетические методы. Наши знания о внутренней динамике молекул, как мы покажем в основном в разд. 2 этой главы, необычайно расширились благодаря применению спектроскопии ЯМР. Большинство обсуждаемых нами процессов отличается от обычных химических реакций, в которых происходит необратимое превращение исходных веществ в конечные продукты под действием какого-нибудь реагента. Скорее их следует классифицировать в широком смысле как структурные изменения, вызываемые тепловой энергией, т. е. как *конформационные превращения, инверсию конфигурации и валентную изомеризацию.* Поэтому получаемые результаты представляют интерес как для химии, так и для молекулярной физики.

При использовании спектроскопии ЯМР для определения скоростей реакций экспериментальный спектр, измеренный при некоторой определенной температуре, сравнивают с набором теоретических спектров, рассчитанных для разных значений τ, что, согласно уравнению (VIII. 3), соответствует разным константам скоростей. Методом проб и ошибок подбирая спектры, можно определить правильное значение τ. Эту процедуру невозможно осуществить без использования компьютера, потому что расчет формы резонансного сигнала по точкам с использованием уравнения (VIII. 2) хотя и несложен, но очень трудоемок и требует много времени. Поэтому целесообразно запрограммировать уравнение (VIII. 2). Полезно также иметь возможность графически представить результаты расчета в шкале экспериментального спектра. Тогда получают спектры, подобные представленным на рис. VIII. 3.

При исследовании кинетики спектр ЯМР изучаемой спиновой системы измеряется в возможно более широком интервале

температур. В области медленного обмена, когда кинетические эффекты уже больше не влияют на спектр, определяют значения $\delta\nu$ и Δ, т. е. интересующую разность частот и естественные ширины линий резонансных сигналов. Затем в предположении, что эти величины не зависят от температуры, используют их для расчетов при более высоких температурах по уравнению (VIII.2). Однако такое предположение иногда не подтверждается. Затем константы скоростей, определенные путем сравнения теоретических и экспериментальных спектров для серии различных температур, подставляют в уравнение Аррениуса (уравнение VIII.5). Из *аррениусовского* графика определяют *аррениусовскую энергию активации* E_a и *частотный фактор* A для изучаемой реакции. При этом предполагают, что обе величины не зависят от температуры. Общий интерес представляют также активационные параметры теории переходного состояния, энтальпия активации $\Delta H^{\neq}$ и энтропия активации $\Delta S^{\neq}$, которые можно рассчитать по уравнениям (VIII.6) и (VIII.7) соответственно:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \qquad \text{(VIII.5)}$$

$$\text{или } \log k = -E_a/19{,}14T + \log A$$

$$\Delta H^{\neq} = E_a - RT \qquad \text{(VIII.6)}$$

$$\Delta S^{\neq} = R\,[\ln (hA/\varkappa k_{\text{B}}T) - 1] \qquad \text{(VIII.7)}$$

где T — абсолютная температура (К), R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/К), k_B — постоянная Больцмана ($1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), h — постоянная Планка ($6{,}6256 \times \times 10^{-34}$ Дж·с), а $\varkappa$ — так называемый трансмиссионный коэффициент, который обычно полагают равным 1.

Можно также рассчитать по соотношению (VIII.8) свободную энергию активации при определенной температуре:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\,\Delta S^{\neq} \qquad \text{(VIII.8)}$$

E_a, $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta G^{\neq}$ измеряются в кДж/моль, а $\Delta S^{\neq}$ — в Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Другой способ вычисления свободиой энергии активации основан на хорошо известном *уравнении Эйринга:*

$$k = \varkappa\,(k_{\text{B}}T/h)\exp\left(-\Delta G^{\neq}/RT\right) \qquad \text{(VIII.9)}$$

$$\text{или} \quad \Delta G^{\neq} = 19{,}14T\,[10{,}32 - \log (k/T)] \qquad \text{(VIII.9а)}$$

$$\text{или} \quad \log (k/T) = 10{,}32 - \left(\Delta H^{\neq}/19{,}14T\right) + \left(\Delta S^{\neq}/19{,}14\right) \qquad \text{(VIII.9б)}$$

Если построить график $\log(k/T)$ от $1/T$, то получается прямая с наклоном $-\Delta H^{\neq}/19{,}14$ и отсекаемым отрезком $10{,}32 + \Delta S^{\neq}/19{,}14$. Отсюда можно рассчитать все три активационных

параметра; при этом обычно принимают $\varkappa = 1$. В отличие от данных, полученных непосредственно по уравнениям (VIII. 6) и (VIII. 7), активационные параметры, рассчитанные по уравнению Эйринга, не зависят от температуры, и именно их следует использовать при сравнении энергетических профилей аналогичных реакций.

Если находящиеся в равновесии формы различаются по энергии, то в области медленного обмена температурную зависимость констант равновесия K следует определять интегрированием соответствующих сигналов. Затем разности энтальпий и энтропий рассчитывают по уравнению Вант-Гоффа:

$$\ln K = -\Delta G°/RT = -\Delta H°/RT + \Delta S°/R \qquad \text{(VIII. 10)}$$

При расчете спектров необходимо учитывать мольные доли компонентов. Если они очень сильно различаются, т. е. если разность свободных энергий между двумя системами велика, коалесценция двух резонансных сигналов часто определяется плохо. Обменный процесс тогда проявляется только в промежуточном уширении резонансного сигнала того компонента, который присутствует в избытке.

Наконец, мы должны заметить, что спиновое эхо также используется прн изучении динамических процессов, поскольку амплитуда эха связана с поперечной релаксацией. Уменьшение T_2 в результате химического обмена не имеет большого значения, если время пребывания ядра в положениях с разными ларморовыми частотами велико по сравнению с временем задержки между импульсами τ. Однако для быстрых реакций или при более длинных интервалах между импульсами амплитуда эха спадает более быстро, чем в случае не возмущенной обменом поперечной релаксации. Если определить зависимость этого спада как функцию τ, то можно рассчитать константу скорости при температуре проведения эксперимента. Преимущество этого метода в том, что его можно использовать в широком интервале температур и на него не оказывает влияние спин-спиновое взаимодействие. Однако до сих пор его использовали лишь в редких случаях.

1.3. Приближенные решения и источники ошибок

Относительно сложная форма уравнения (VIII.2) и тот факт, что компьютеры доступны не всем лабораториям, сделали популярными ряд приближенных решений. Более всего известно в этом отношении выражение (VIII. 11), которое дает константу скорости при температуре коалесценции $T_{коал}$ для обмена между двумя положениями с равной населенностью $p_A = p_B$:

$$k_{коал} = \pi\,\delta\nu/\sqrt{2} = 2{,}22\,\delta\nu \qquad \text{(VIII. 11)}$$

Это дает возможность использовать уравнение Эйринга для грубой оценки энергетического барьера процесса при данной температуре. Сделав необходимые подстановки, получим

$$\Delta G^{\neq} = 19{,}14 T_{коал} (9{,}97 + \log T_{коал}/\delta\nu) \text{ (Дж/моль)} \qquad \text{(VIII. 12)}$$

Согласно уравнению (VIII. 11), раздельные сигналы при ν_A и ν_B наблюдаются, если $k/\delta\nu > 2{,}22$. С другой стороны, если $k/\delta\nu < 2{,}22$, то наблюдается усредненный сигнал при $(\nu_A + \nu_B)/2$. Следует подчеркнуть, что значение энергетического барьера, полученное таким способом, зависит от температуры, поскольку в него входит энтропийный член $(\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq})$.

Поскольку в общем случае температуры коалесценции различны для разных динамических процессов, сравнение величин $\Delta G^{\neq}$ имеет смысл только тогда, когда энтропия активации каждого из рассматриваемых процессов равна нулю. Чтобы преодолеть этот недостаток, предпочтительнее проводить такие кинетические измерения в наиболее широком, экспериментально доступном интервале температур. Конечно, это требует больших затрат времени и усилий.

Помимо этого для более простой оценки величин k при частичном перекрывании линий были сделаны попытки использовать характеристические изменения формы линии, такие, как расстояние между максимумами ниже температуры коалесценции или отношение интенсивностей в максимуме и в минимуме. Эти приближения, однако, приводят к систематическим ошибкам, поэтому полученные с их помощью результаты менее надежны. Более подходящим является использование дополнительного уширения линий, вызванного обменом, так называемого «обменного уширения» $\Delta_{обм}$. Его можно получить, если вычесть из наблюдаемой ширины линии $\Delta_{набл}$ естественную ширину линии Δ° и уширение за счет неоднородности поля $\Delta_{н}$:

$$\Delta_{обм} = \Delta_{набл} - \Delta^{\circ} - \Delta_{н} \qquad \text{(VIII. 13)}$$

Тогда можно записать следующие уравнения для приближенных оценок констант скоростей, основанные на уравнении (VIII. 2).

Медленный обмен (для сигнала в положении A):

$$1/\tau_A = k_A = \pi\Delta_{обм} \qquad \text{(VIII. 14)}$$

Быстрый обмен (для усредненного сигнала):

$$1/\tau_A = k_A = 4\pi p_A^2 p_B^2 \, \delta\nu^2/\Delta_{обм} \qquad \text{(VIII. 15)}$$

Использование уравнений (VIII. 14) и (VIII. 15) ограничивается, однако, относительно узкими областями, которые лежат на верхнем и нижнем концах температурного интервала, для которого наблюдается изменение формы линии. Таким образом, чтобы избежать ошибочных результатов, нужно проводить сравнение

полной формы линии. К неопределенностям, возникающим при неправильном расчете формы линии, при определении констант скоростей методом ЯМР часто добавляются *систематические* ошибки, от которых не всегда удается избавиться. Особенно критичны те случаи, в которых параметр $\delta\nu$ составляет лишь несколько герц. Тогда изменения формы линии попадают в очень узкую температурную область и поэтому определяются не так хорошо, как в случае более сильно разделенных сигналов. При таком определении дополнительным источником ошибки является также упомянутая выше случайная температурная зависимость параметров $\delta\nu$ и Δ. В полярных растворителях и в системах с гетероатомами и полярными заместителями возможны осложнения, связанные с ассоциацией за счет водородных связей, которая вызывает зависящие от температуры изменения разности химических сдвигов. Поэтому, если возможно, нужно определить температурную зависимость $\delta\nu$ и Δ в области медленного обмена, чтобы провести экстраполяцию на более высокие температуры, где протекает быстрый обмен. Предпринимались попытки непосредственно из формы линии определять $\delta\nu$ и Δ вместе со значением k при данной температуре. Такое определение основано на итерационном расчете с варьированием всех трех параметров, до тех пор пока теоретический спектр не совпадет с экспериментальным.

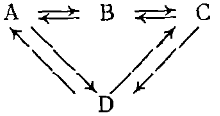
Необходимо учитывать, что все эффекты, вызывающие дополнительное уширение линий, такие, как частичное насыщение резонансных сигналов или неоднородность поля, приводят к завышению значений k в области медленного обмена и к занижению в области быстрого обмена. В результате вычисленная энергия активации оказывается слишком низкой. Эти ошибки в некоторой степени можно устранить, наблюдая сигнал протонов, не участвующих в обменном процессе, например сигнал внутреннего эталона. Но нужно, однако, помнить, что времена релаксации и, следовательно, естественные ширины линий сигналов от различных веществ и даже от разных протонов одной и той же молекулы не обязательно одинаковы. Во многих случаях возникают дополнительные осложнения за счет *спин-спинового расщепления,* которое затрудняет интерпретацию. Таким образом в общем нужно очень тщательно рассматривать, какие факторы и как могут повлиять на результат и как избежать связанных с этим осложнений. При тщательном выполнении эксперимента ошибки в определении энергии активации обычно можно ограничить величиной около 2 кДж/моль (0,5 ккал/моль), а в благоприятных случаях они могут быть еще меньше. Для многих систем с относительно высокими барьерами были осуществлены измерения как методами классической кинетики, так и методом ЯМР. Было получено удовлетворительное согласие между результатами.

В период с 1956 по 1969 г. найденные значения энергии активации для внутреннего вращения в диметилформамиде, описанного в начале этой главы, возросли с 29 ± 12 кДж/моль (7 ± 3 ккал/моль) до 118 ± 8 кДж/моль ($28{,}2 \pm 2$ ккал/моль). Рост величины найденного барьера и повышение точности иллюстрируют достижения в совершенствовании экспериментальных методов и рост нашего понимания источников возможных ошибок. Не только небольшое расстояние между сигналами метильных протонов (10 Гц при 60 МГц), но также полярность молекулы и дальнее спин-спиновое взаимодействие с формильным протоном делают эту систему трудным «тестовым примером» для метода ЯМР. Сегодня принятые значения для энергии активации и частотного фактора, определенные для чистой жидкости, составляют $85{,}8 \pm 0{,}8$ кДж/моль ($20{,}5 \pm 0{,}2$ ккал/моль) и $(5 \pm 3) \cdot 10^{12}$ соответственно.

1.4. Сложные явления обмена

Следует помнить, что уравнение (VIII. 2) справедливо только для простейшего случая обменного процесса, а именно для периодического изменения ларморовой частоты ядра между значениями ν_A и ν_B. На практике, однако, часто встречаются динамические процессы, которые включают разные типы обмена. Например, обмен между несколькими ларморовыми частотами может быть представлен равновесиями типа

$A \rightleftarrows B \rightleftarrows C$ или



Известны процессы, которые приводят к магнитной эквивалентности некоторых ядер, как в случае перехода от системы AB к системе A_2. Уравнение (VIII. 2) нельзя применять при изучении всех межмолекулярных обменных процессов, которые вызывают коллапс спин-спиновых мультиплетов.

Конкретные примеры таких процессов рассматриваются в разд. 2; теоретические выражения, с помощью которых можно рассчитать формы линии, мы не будем обсуждать детально. Применения спектроскопии ЯМР с варьированием температуры многообразны, и необходимо еще раз подчеркнуть важность очень тщательного проведения анализа изучаемого динамического процесса. Лишь в этом случае для интерпретации экспериментальных данных можно выбрать правильный теоретический метод. Возможности цифровых вычислительных машин позволяют провести расчет полной формы линии спектра даже для относительно сложных обменных процессов.

5. Измерение констант скорости первого порядка методом интегрирования

Наш обзор был бы неполным без упоминания о том, что спектроскопию ЯМР можно также использовать для наблюдения медленных необратимых реакций. Интегрирование отдельных

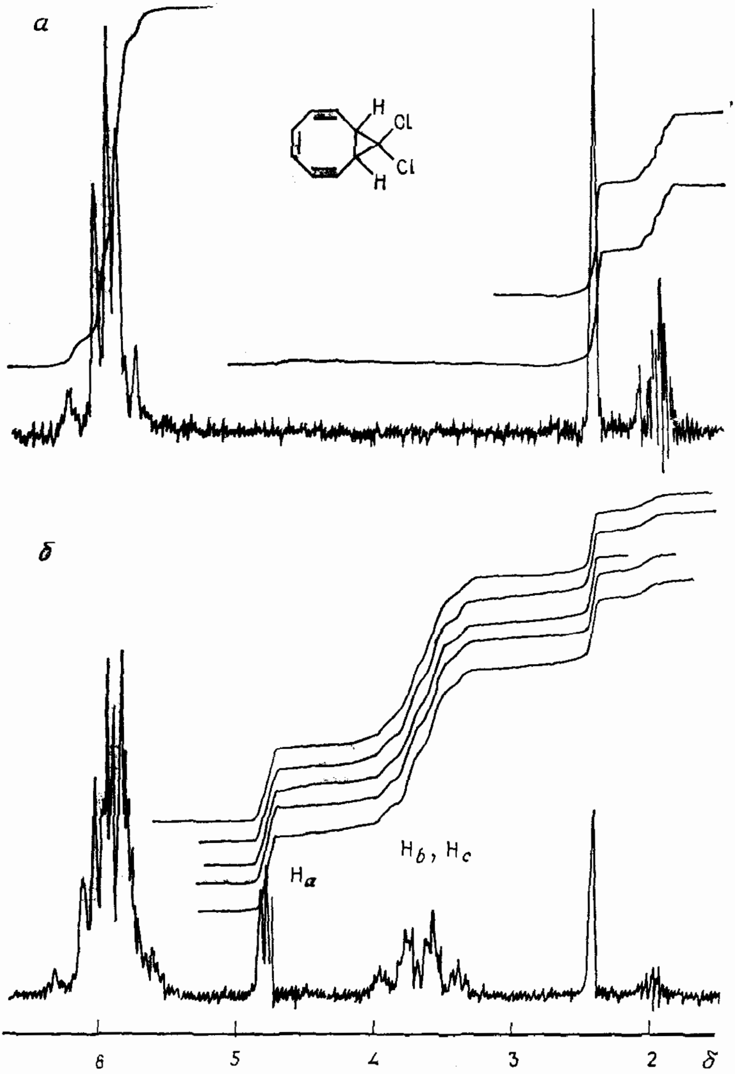


Рис. VIII. 4. Спектры ЯМР ^1H для перегруппировки (138 → 139) в ацетонитриле-d_3.

а — исходное соединение; *б* — реакционная смесь после нагревания в течение 6 ч при 80 °C.

сигналов используется для того, чтобы проследить за ходом превращения A → B путем регистрации изменения концентраций A или B как функции времени. Отношение концентраций [A]/[B] можно рассчитать этим методом непосредственно а используя внутренний эталон известной концентрации, можно определить увеличение [B] или уменьшение [A]. На рис. VIII. 4 показан ход превращения аддукта **138** дихлоркарбена с циклооктатетраеном в производное 1,2-дигидриндена **139**. Как показывают спектры, по мере протекания реакции появляются резонансные сигналы при δ 4,8 и δ 3,7, относящиеся к H_a, H_b и H_c в **139**. В то же время относительная интенсивность синглета при δ 2,4, принадлежащего третичному протону в **138**, уменьшается

138 **139**

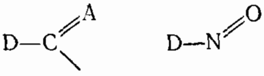
Реакция проводилась в ампулах для измерения спектров, помещенных в термостат при 80 °C. Каждый час одну из ампул вынимали из термостата и охлаждали до —70 °C. После этого отношение [138]/[139] можно было определить интегрированием спектра ЯМР. Зависимость этого отношения от времени позволяет определить константу скорости k (80 °C) = $6 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$ для реакции в ацетонитриле в качестве растворителя, а затем по уравнению (VIII. 9a) найти свободную энергию активации 115,4 кДж/моль (27,6 ккал/моль).

2. ВНУТРЕННЯЯ ДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Как упоминалось выше, в этом разделе мы рассмотрим *конформационную подвижность* органических молекул и *валентную изомеризацию*. Выбранные примеры должны показать многообразие явлений, которые можно изучать с помощью спектроскопии ЯМР. Поэтому мы в большей степени сосредоточим наше внимание на описании экспериментальных наблюдений и их качественного значения, а не на количественных аспектах. Однако мы будем приводить и рассчитанные активационные параметры (E_a, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta G^{\neq}$), чтобы дать представление об энергетических характеристиках отдельных процессов, которые все без исключения являются *внутримолекулярными*.

2.1. Заторможенное внутреннее вращение

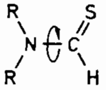
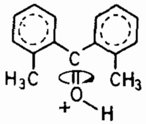
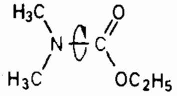
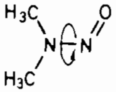
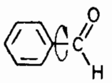
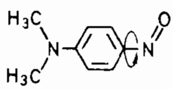
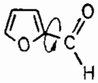
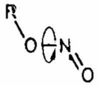
2.1.1. Связи частично двойного характера. Как и в диметилформамиде, заторможенное внутреннее вращение вокруг связей D — C или D — N наблюдается и в других молекулах, содержащих структурные фрагменты



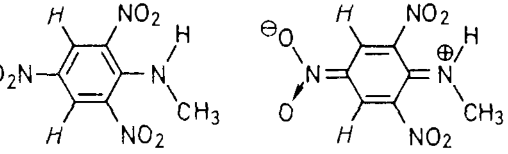
где D — электронодонорная группа, такая, как азот или ароматическая π-система, а A — акцептор электронов, например кислород или сера. Поэтому для тиоамидов, карбаматов, фурфурола и бензальдегида, для протонированных кетонов, а также нитрозаминов и нитритов (в последних кислород служит донором электронов) наблюдаются спектры ЯМР, зависящие от температуры. В табл. VIII. 1 приведены активационные параметры для нескольких соединений, измеренные с помощью спектроскопии ЯМР.

В нескольких системах динамический процесс вызывает обмен между системами AB и A_2 для двух протонов. Например, в молекуле N-метил-2,4,6-тринитроанилина (**140**), в котором бензольное кольцо выступает как акцептор электронов из-за наличия в нем трех нитрогрупп. Структура **140a** дает основание

Таблица VIII. 1. Примеры заторможенного вращения и энергии активации в кДж/моль (в скобках — в ккал/моль)

	E_a ~104 (25)		$\Delta G^{\ddagger}_{298}$ 56,9 (13,6)
	$\Delta G^{\ddagger}_{270}$ 66,9 (16,0)		E_a 96 (23)
	$\Delta G^{\ddagger}_{146}$ 33,0 (7,9)		$\Delta H^{\ddagger}$ 62,3 (14,9)
	$\overrightarrow{E_a}$ 50,2 (12,0) $\overleftarrow{E_a}$ 46,0 (11,0)		E_a ~ 42 (10)

полагать, что конформация, в которой связь $N-CH_3$ лежит в плоскости ароматического кольца, является энергетически предпочтительной за счет резонансной стабилизации.



140 **140a**

Несимметричное замещенне в аминогруппе ведет к тому, что при низкой температуре для двух ароматических протонов наблюдается система AB, поскольку в результате пространственного взаимодействия с метильной группой одна из нитрогрупп, по всей видимости, располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца. При ускорении вращения метиламиногруппы с повышением температуры эти два протона становятся эквивалентными и спектр AB вырождается в спектр A_2 (рис. VIII. 5). Полезно обсудить этот пример более детально, поскольку, как уже отмечалось в разд. 1.4, ни уравнение (VIII. 2), ни приближенные методы, выведенные на его основе, нельзя использовать здесь для интерпретации формы линии в спектре ЯМР. Опишем два ядра, как мы это делали в разд. 4.2 гл. V, через произведения функций $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$. Тогда обменный процесс переводит состояние $\alpha(1)\beta(2)$ в состояние $\beta(1)\alpha(2)$. Функции $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ теперь являются собственными функциями состояний только тогда, когда нет взаимодействия между двумя ядрами. Однако это не так, поскольку ядра связаны друг с другом спин-спиновым взаимодействием. Поэтому форму линии нужно описывать на основе квантовомеханической теории. Эту процедуру мы не обсуждаем здесь подробно. Заметим только, что даже в этом случае можно получить точное выражение для формы спектра как функции скорости обмена. По нему были рассчитаны теоретические спектры, приведенные на рис. VIII. 5. Выражения $k_{коал} = \sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + 6J^2_{AB}}/\sqrt{2}$ можно использовать как приближение при температуре коалесценции, поэтому константу скорости при этой температуре вычислить достаточно легко.

2.1.2. Замещенные этаны. Давно известно, что вращение вокруг углерод-углеродной связи в этане заторможено. Первым указанием на это послужил тот факт, что энтропия соединения оказалась ниже, чем ожидалось на основании теоретических расчетов в приближении свободного вращения. Поэтому молекула

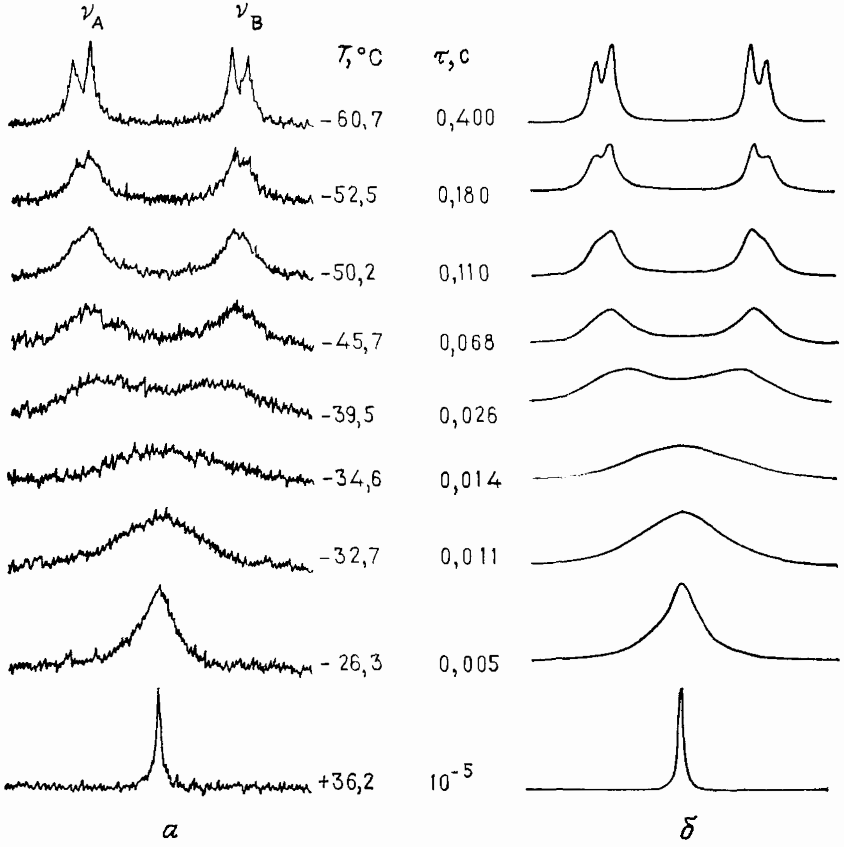
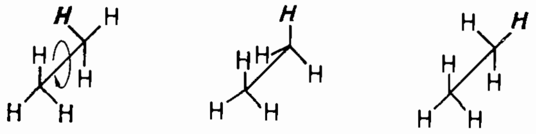


Рис. VIII. 5. Экспериментальные (*а*) и рассчитанные (*б*) спектры ароматических протонов N-метил-2,4,6-тринитроанилина в зависимости от температуры (Хайдберг и сотр. [1]).

должна преодолеть энергетический барьер при превращении трансоидной конформации *а* в изомер *а′*. Переходное состояние для этого процесса можно представить заслоненной конформацией *б*.



а *б* *а′*

На рис. VIII. 6 показан энергетический профиль для полного вращения как функция торсионного угла ϕ. Высота барьера,

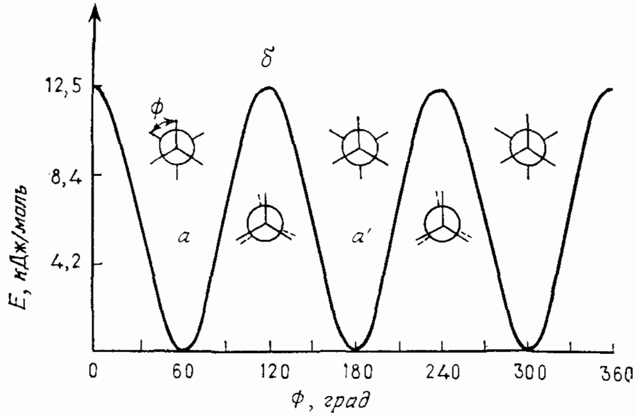
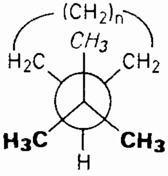


Рис. VIII. 6. Профиль энергии для вращения вокруг углерод-углеродной связи в этане.

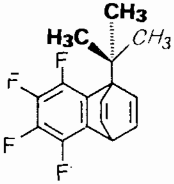
по данным измерений методом микроволновой спектроскопии, составляет около 12 кДж/моль (3,0 ккал/моль). Причина заторможенности этого вращения до сих пор полностью не ясна. Однако известно, что замена одного или большего числа протонов группами большего объема повышает высоту барьера, и на этом основании можно прийти к выводу, что пространственные взаимодействия играют доминирующую роль в затруднении вращения в замещенных этанах. Большое значение для решения этой проблемы имеют дополнительные экспериментальные данные, которые могут быть получены с использованнем спектроскопии ЯМР. Так, сведения о стабильных конформациях замещенных этанов были получены на основаиии определения вицинальных констант и их зависимостей от двугранного угла (разд. 2.2.1 гл. IV). В дополнение к этому для ряда молекул были измерены барьеры вращения путем анализа температурной зависимости спектров. Для этих исследований использовалась почти исключительно спектроскопия ЯМР ^{19}F, и мы вернемся к этой теме в гл. X.

В данном контексте интересно отметить, что в ряде случаев заторможенность вращения *трет*-бутильной группы столь велика, что при низких температурах метильные группы становятся неэквивалентными. Например, для протонов *трет*-бутильной группы *трет*-бутилциклогептана, а также других *трет*-бутилциклоалканов наблюдается дублет с отношением интенсивностей между компонентами 2 : 1. Это наблюдение согласуется с трансоидной конформацией **141**, в которой эквивалентны только две метильные группы. Барьер вращения при температуре коалесценции (—126 °C) был найден равным 31,0 кДж/моль (7,4 ккал/моль).

Кроме того, было установлено, что этот барьер зависит от размера кольца в циклоалкане и достигает максимума (32,6 кДж/моль) в *трет*-бутилциклооктане (ср. разд. 2.3.1 гл. II).



141

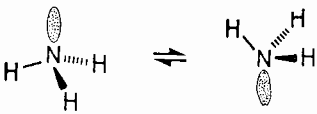


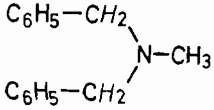
142

Соединение **142** даже при комнатной температуре содержит в спектре дублет сигналов метильных групп с отношением интенсивностей 2 : 1. Наблюдается и тонкая структура за счет спин-спинового взаимодействия фтор — водород через пространство (см. гл. X). При 134 °C сигналы слнваются, и барьер вращения был найден равным 77,4 кДж/моль (18,5 ккал/моль).

2.2. Инверсия конфигурации

Выше было показано, что атом азота играет важную роль в молекулах с затрудненным внутренним вращением, поскольку он имеет неподеленную пару электронов. Другое явление, которое можно подробно изучить с помощью динамического ЯМР,— это *инверсия конфигурации*, которая была надежно установлена для аммиака с помощью микроволновой спектроскопии. Ее также называют инверсией пирамидального атома. Такая инверсия имеет место в дибензилметиламине (**143**):

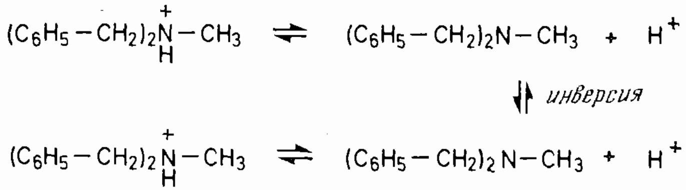




143

Это было изящно показано с помощью спектроскопии ЯМР, причем энергия активации инверсии при комнатной температуре была определена даже без использования низкотемпературных измерений. В соответствии с нашим объяснением в гл. IV мы должны ожидать для метиленовых протонов в **143** появления в спектре системы AB, так как они находятся в диастереотопном окружении. Однако вследствие быстрой инверсии при комнатной температуре сигналы вырождаются в синглет. С другой сто-

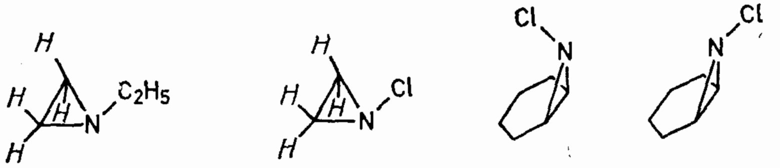
роны, если проводить измерения в кислом растворе при pH меньше 2,0, то амин существует в протонированной форме и процесс инверсии замедляется. Протоны CH_2 в этой соли диастереотопны и дают спектр системы AB. Этому отвечает равновесие, в котором на второй стадии происходит инверсия азота:



Таким образом, инверсия происходит только в амине, и ее скорость зависит от концентрации свободного амина, а значит, и от pH раствора. Кроме того, в растворе происходит также быстрая равновесная реакция протонирование — депротонирование, при которой конфигурация амина не изменяется. Экспериментальным подтверждением такого дополнительного процесса служит тот факт, что спин-спиновое взаимодействие протона NH с протонами N-метильной группы исчезает при более низких концентрациях кислоты (pH = 2,0) до того, как метиленовые протоны станут энантиотопными. Дальнейшее повышение pH приводит затем к тому, что метиленовые протоны становятся магнитно эквивалентными. Выражение для константы скорости k', характеризующей обмен метиленовых протонов, имеет вид $k' = k_{\text{инв}}[\text{амин}]/([\text{амин}] + [\text{соль}])$. Эту константу можно вывести путем анализа формы линий в спектрах ЯМР, измеренных при различных значениях pH. Отношение концентраций при различных pH можно рассчитать по известному значению pK_a амина. Затем константу скорости инверсии получают графически, откладывая величину k' от отношения концентраций. В результате получают $k_{\text{инв}} = (2 \pm 1) \cdot 10^5$ c^{-1}, что соответствует величине $\Delta G^{\neq}$ около 42 кДж/моль (10 ккал/моль). В более позднем исследовании диастереотопные метиленовые протоны в дибензиламине непосредственно наблюдались при —155 °C.

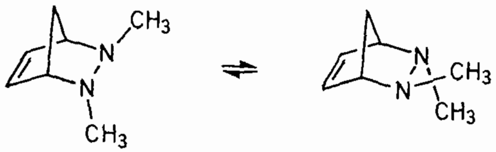
В *циклических* аминах также обнаруживается инверсия азота. Например, AA′BB′-система кольцевых протонов в N-этилазиридине (**144**) сливается в синглет при 108 ± 5 °. Энергетический барьер процесса составляет 81 кДж/моль (19,4 ккал/моль). В случае N-хлоразиридина (**145**) температура коалесценции лежит выше, чем температура, при которой вещество разлагается (> 180 °C), поэтому барьер инверсии должен быть очень высоким. *Это увеличение барьера, обусловленное влиянием хлора — *заместителя, приводит к тому, что 7-хлор-7-азабицикло[4.1.0]-

гептан (**146**) удалось разделить на диастереомерные инвертомеры **146а** и **146б**.



144 **145** **146а** **146б**

Для циклических диазинов, таких, как 2,3-диазабицикло[2.2.1]гептен-5 (**147**), были получены сведения о последовательной инверсии двух атомов азота. Равновесие **147а** ⇄ **147б** характеризуется барьером $\Delta G^{\neq}_{264} = 60,7$ кДж/моль (14,5 ккал/моль).



147а **147б**

На рис. VIII.7 показаны спектр, усредненный по времени, записанный при 57 °C, и суперпозиция идентичных спектров двух энантиомеров, полученная при —39 °C. Ясно, что при низкой температуре молекула теряет C_s-симметрию, которая проявляется как эффективная в спектре при 57 °C в шкале времени ЯМР. Система АВ мостиковых протонов остается неизменной (δ 1,7 и δ 2,1), как и ожидалось, в то же время для метильных протонов (~ δ 2,5), а также протонов в голове моста (~δ 4,0) и олефиновых протонов (δ 6,5) наблюдаются отдельные сигналы. Интересно, что вицинальные и аллильные константы спин-спинового взаимодействия между олефиновыми протонами и протонами в голове моста различаются в результате различия конфигураций двух атомов азота.

В диазиридине (**148**) такой же процесс инверсии требует более 96 кДж/моль (23 ккал/моль). Это повышение энергетического барьера, очевидно, связано с изменением размера кольца, так как можно ожидать, что для трехчленного цикла плоское переходное состояние при инверсии имеет более высокую энергию, чем для больших циклических систем, поскольку внутренний валентный угол C—N—C в нем меньше.

Инверсионный барьер уменьшается, если заместители у атома азота способствуют уплощению пирамидальной конфигурации ($sp^3 \rightarrow sp^2$) за счет электронных взаимодействий с непо-

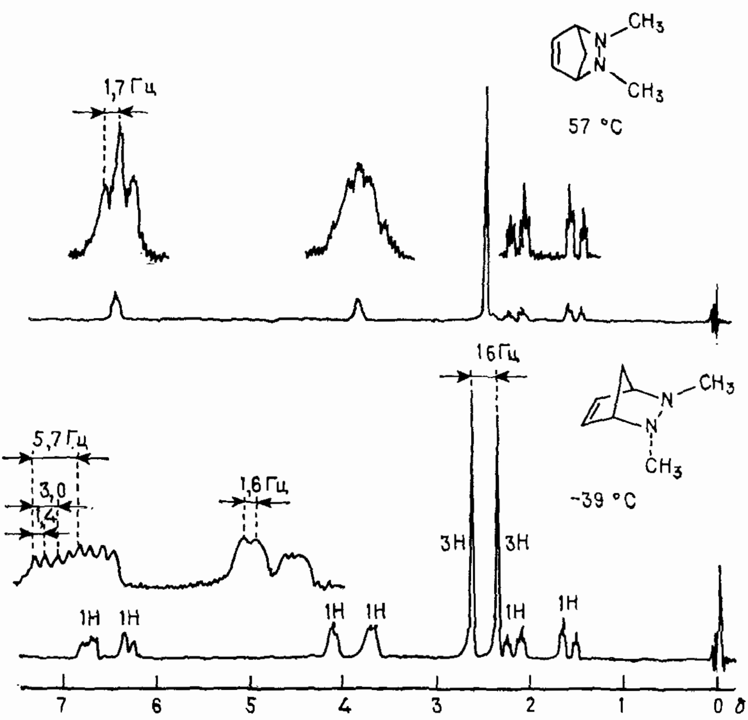
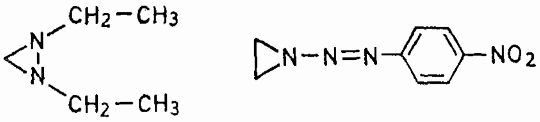


Рис. VIII. 7. Температурная зависимость спектра ЯМР ^1H 2,3-диазабицикло[2.2.1]гептена-5 (147) (Андерсон, Лен [2]).

деленной парой электронов азота. Так, для соединения **149** значение $\Delta G^{\neq}_{231}$ составляет только 49,8 кДж/моль (11,9 ккал/моль)



148 **149**

Интересно, что в циклических системах размер цикла по разному влияет на энергетические барьеры инверсии и заторможенного вращения при атоме азота. Энергии активации инверсии в ряду соединений **150—152** (*R* = Cl или CH_3) уменьшаются вследствие уменьшения дестабилизации переходного

150 **151** **152** **153**

состояния, в то время как барьер вращения в том же ряду при R = COOR возрастает. В этом случае основное состояние стабилизируется для бо́льших по размеру циклических систем, так как увеличение валентного угла С—N—С, способствующее изменению гибридизации азота от sp^3 к sp^2, благоприятствует усилению сопряжения.

Триалкилоксониевые соли изоэлектронны с аминами, и для соединений этого типа также была найдена инверсия конфигурации у атома кислорода. Например, изопропилоксониевый ион этиленоксида (**153**) имеет в спектре при 40°С синглет метиленовых протонов, который при —70°С превращается в мультиплет АА'ВВ'. Подобные же процессы инверсии наблюдались в соединениях фосфора и мышьяка.

2.3. Инверсия цикла

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса внесла также значительный вклад в наше понимание конформационной подвижности насыщенных и ненасыщенных циклических систем.

Широко исследовалась инверсия циклогексанового кольца, представляющая классический пример. Наблюдаемые активационные параметры составляют $\Delta H^{\neq} = 42{,}5 \pm 0{,}4$ кДж/моль ($10{,}8 \pm 0{,}1$ ккал/моль) и $\Delta S^{\neq} = 11{,}71 \pm 2{,}1$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ ($2{,}8 \pm 0{,}5$ кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$). Они характеризуют переход кресловидной конформации (*а*) в высокоэнергетическую конформацию ванны или твист-ванны (*б*, *в*) и затем снова в эквивалентную кресловидную конформацию (*а*). Профиль энергии имеет форму, показанную на рис. VIII. 8.

Переход между конформерами ванны и твист-ванны происходит без угловых деформаций — просто путем вращения вокруг простых углерод-углеродных связей. Такие конформационные переходы, которые обычно отличаются низкими активационными барьерами, называют *псевдовращением*.

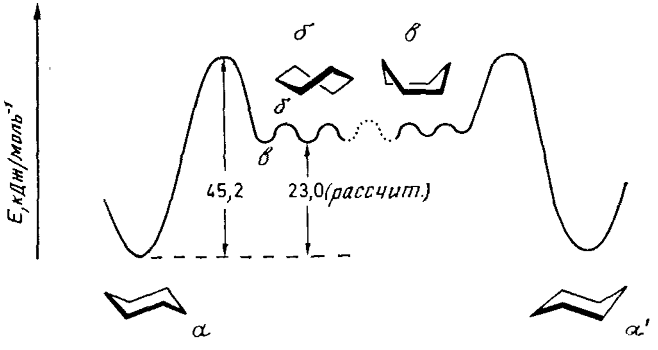


Рис. VIII. 8. Профиль энергии для инверсии кольца в циклогексане.

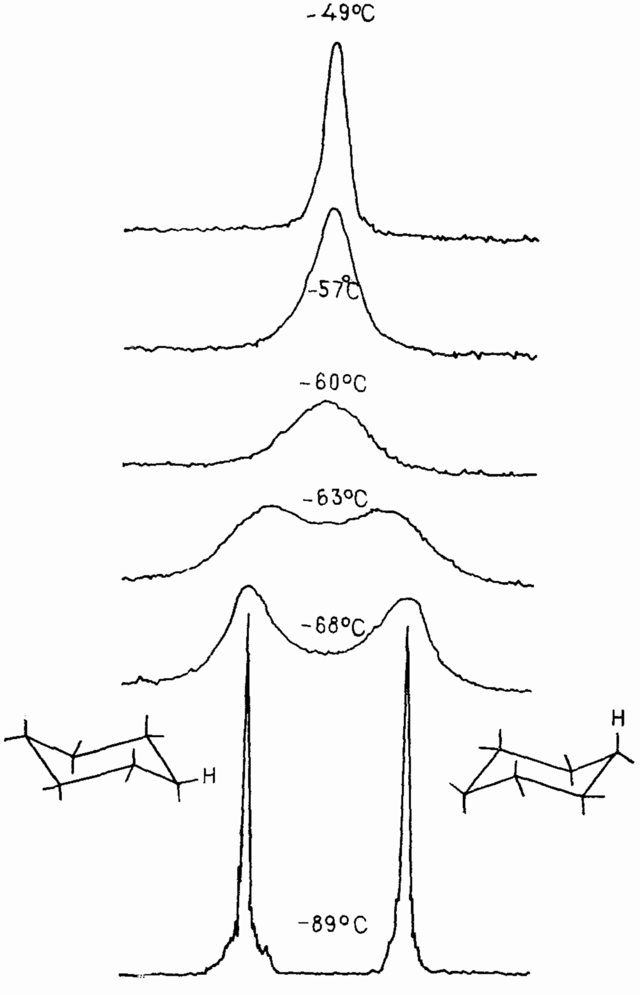


Рис. VIII. 9. Спектр ЯМР ^{1}H циклогексана-d_{11} при различных температурах (Бови [3]).

Трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ для процесса $a \to a'$ может быть принят равным 1/2, поскольку вероятности того, что отдельная молекула перейдет из конформации *б* или *в* в *a* или *a'*, одинаковы. Иными словами, константы скорости $k_{aб}$ и $k_{aв}$ должны быть в 2 раза больше, чем $k_{aa'}$.

Экспериментально при изучении этого процесса пользуются различием в химических сдвигах протонов циклогексана в аксиальном и экваториальном положениях (ср. разд. 1.3 гл. IV). Особенно простые спектры получаются для циклогексана-d_{11},

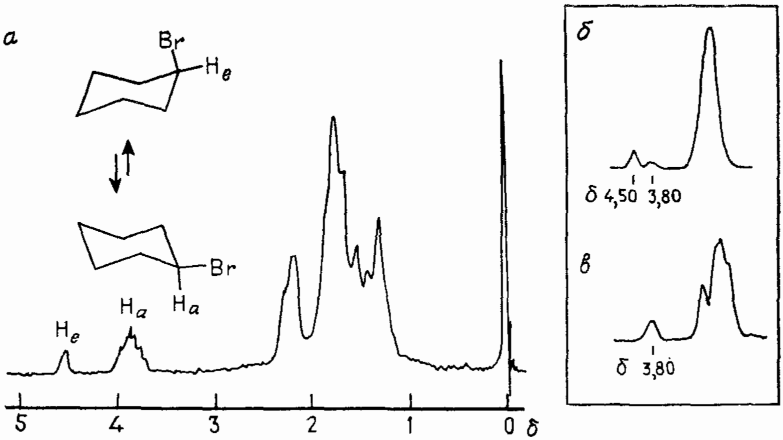


Рис. VIII. 10. Спектры ЯМР монозамещенных циклогексанов.

а — равновесная смесь аксиального и экваториального бромциклогексанов при —100 °С [4]; *б* — смесь аксиального и экваториального хлорциклогексанов при −150 °С (Дженсен, Башвиллер [5]); *в* — чистый экваториальный хлорциклогексан при −150 °С [5].

если спин-спиновое взаимодействие между атомами водорода и дейтерия подавить методом полного двойного резонанса. Результат такого эксперимента представлен на рис. VIII. 9 (описание полного двойного резонанса дано в гл. IX). В замещенных циклогексанах также были зарегистрированы соответствующие процессы инверсии цикла. В табл. VIII. 2 представлены результаты, полученные для нескольких монозамещенных циклогексанов с помощью экспериментов по ЯМР при —80°С. Эта температура для всех систем соответствует области медленного обмена, и константы равновесия можно определить интегрированием раздельных резонансных сигналов аксиального и экваториального метиновых протонов (рис. VIII. 10, *а*). Ра

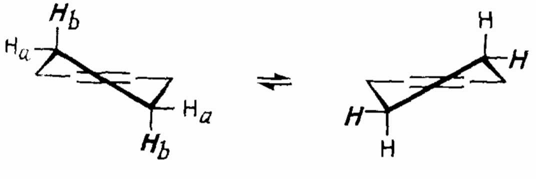
Таблица VIII. 2. Конформационные энергии различных заместителей в циклогексане

Заместитель	Значение *A*	Температура, °С	Константа равновесия
CN	0,24	—79	1,88
F	0,276	—86	2,10
I	0,468	—80	3,39
Br	0,476	—81	3,48
Cl	0,528	—81	3,99
OCD_3	0,547	—82	4,23
SCD_3	1,07	—79	16,1
CH_3	1,7		
C_2H_5	1,8		
изо-C_3H_7	2,1		
$C(CH_3)_3$	5		

ность свободных энергий двух конформеров, которую называют конформационной энергией заместителя *A*, определяют по уравнению $-\Delta G° = RT \ln K$. Эта энергия положительна, если заместитель преимущественно занимает экваториальное положение. В табл. VIII. 2 также включены значения алкильных групп, определенные другими методами. Интересно отметить, что для галогенов значения *A* изменяются не в порядке возрастания ***вандерваальсовых*** радиусов (F 0,135 нм; Cl 0,180 нм; Br 0,195 нм; I 0,215 нм). Увеличение длины связи углерод — галоген и рост поляризуемости понижает несвязывающие взаимодействия в случае аксиально расположенных атомов иода и брома. Однако группы $-OCD_3$ и $-SCD_3$, а также алкильные заместители имеют величины *A*, которые изменяются в ожидаемом порядке.

Оценка по данным для хлорциклогексана показывает, что при —150°С период полупревращения каждого конформера должен составлять несколько часов. Дробной кристаллизацией в ампуле ЯМР действительно можно приготовить раствор конформера с экваториальным хлором. При сравнении спектра этого раствора (рис. VIII. 10, *б*) со спектром не полностью разделенной смеси (рис. VIII. 10, *б*) видно, что обогащение экваториальным конформером почти полное. Это пример первого препаративного разделения конформационных изомеров монозамещенных циклогексанов.

Среди многих динамических процессов, которые были изучены в циклических олефинах, мы упомянем только два. В циклогексене инверсия проявляется в том, что протоны H_a и H_b становятся эквивалентными:



Энергия активации такого взаимопревращения составляет 22,6 кДж/моль (5,4 ккал/моль). Она почти такая же, как для циклогептатриена (25 кДж/моль, или 6 ккал/моль), который, по данным газовой электронографии, имеет конформацию ванны. При температуре —150°С можно обнаружить неэквивалентность метиленовых протонов, а при комнатной температуре оба протона в спектре эквиваленты вследствие быстрого равновесного перехода:

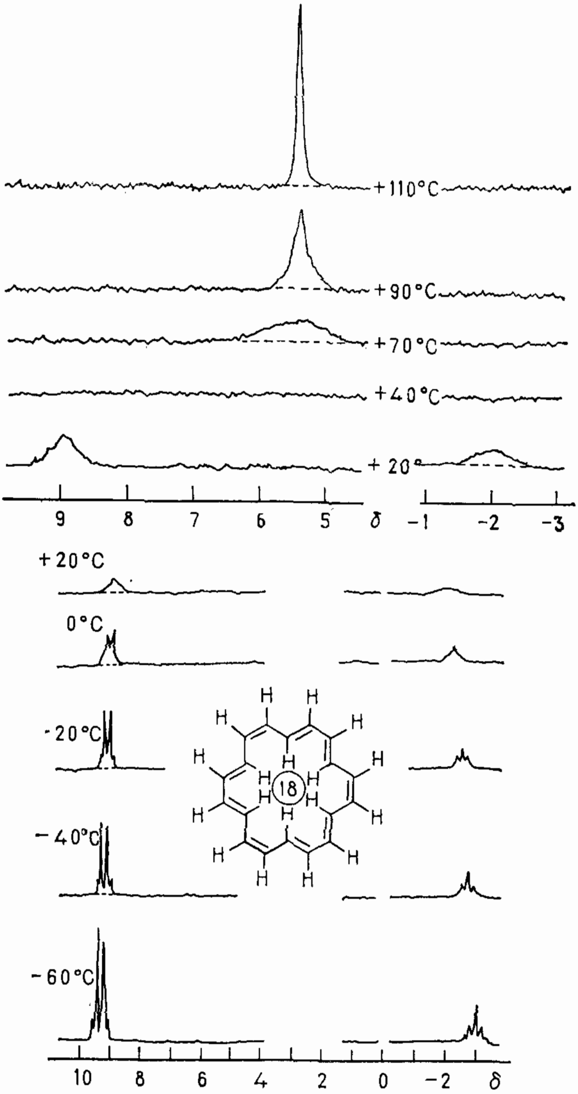
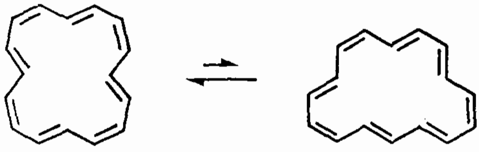


Рис. VIII. 11. Температурная зависимость спектра ЯМР [18]аннулена (З
хеймер и сотр. [6]).

Очень интересные конформационные равновесия набл
лись и были количественно изучены для некоторых аннуле
Приведем два примера. На рис. VIII. 11 показаны темпера
но-зависимые спектры [18]аннулена. Спектр, записанный
—60°C, соответствует ожидаемому для плоской диатро

$(4n+2)$-π-системы, так как в нем присутствуют резонансные сигналы при δ —3,0 от шести протонов, направленных внутрь цикла, и при δ 9,3 от двенадцати внешних протонов. Повышение температуры приводит к уширению линий и наконец к их слиянию при 40°С, что указывает на обмен положениями внутренних и внешних протонов. Сигнал при δ 5,4 в спектре, записанном при 100°С, лежит, как и следовало ожидать, вблизи статистического среднего положения δ 5,29. В этом случае обменный процесс осуществляется за счет вращения вокруг углерод-углеродных связей — явление, которое обычно не наблюдается в ароматических молекулах. Но в [18]аннулене это возможно, поскольку размер кольца обеспечивает необычную подвижность углеродного скелета. В этой связи интересно отметить, что первые измерения спектров ЯМР [18]аннуленов привели к результатам, вызывавшим недоумение. Из-за уширения линий, обусловленного обменом при нормальных температурах (около 30°С), не мог быть получен «удовлетворительный» спектр, а о существовании конформационных переходов в то время даже не подозревали.

Сложные конформационные превращения и изомеризация связей были обнаружены для [16]аннулена. При —30°С спектр этого соединения состоит из синглета при δ 6,74. Детальный анализ изменений форм линий при понижении температуры до —130°С привел к следующим заключениям: 1) [16]аннулен существует в двух конформациях (*а* и *б*), находящихся в быстром обратимом равновесии; при —60°С константа равновесия составляет $K = (p_A/p_B) = 2{,}9$: 2) каждая из конформаций

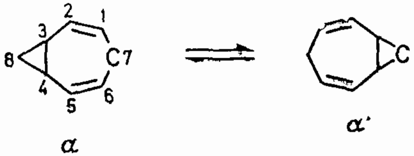


а *б*

обладает внутренней подвижностью, такой, что за счет одновременного сдвига двойных связей все протоны последовательно занимают все четыре для *а* или шестнадцать для *б* магнитно различающихся положений в этих двух структурах. Таким образом, изомер *а* проходит через 8, а изомер *б* — через 32 идентичные конформации, которые отличаются только обменом положениями некоторых протонов. Примечателен в этом случае тот факт, что существование конформации *б* было установлено после того, как нашли, что экспериментальные спектры нельзя согласовать с полученными при расчете формы линии, если не предполагать вклада *б* в равновесие.

2.4. Валентная таутомерия

Быстрая обратимая *валентная таутомерия*, или *валентна изомеризация*, — относительно новая область исследований органической химии, развитие которой было бы трудно пре ставить себе без спектроскопии ЯМР. Такой процесс вперв наблюдался с помощью спектроскопии ЯМР для 3,4-гомотроп лидена. Он представляет собой вырожденную перегруппиров Коупа, при которой циклопропановая связь между атома C_3 и C_4 мигрирует в положение между атомами C_1 и C_6 за сче [3,3]-сигматропного сдвига (см. равновесие $a \rightleftarrows a'$).



Исходное соединение и продукт изомеризации полностью иде тичны по своим химическим и физическим свойствам, поэто этот тип перегруппировок назвали *скрытыми реакциями* и *реакциями идентичности*, а равновесие $a \rightleftarrows a'$ называют со ветственно *изодинамическим*. Но с помощью ЯМР этот проце можно обнаружить и экспериментально изучить, так как спек позволяет нам устанавливать химическое окружение отде ного ядра в молекуле и проследить за возможными изменен ми этого окружения. Так, например, в ходе перегруппиро атом C_7 переходит из аллильного положения в циклопропа вое кольцо. Аналогично и другие атомы, кроме находящи в положениях 2 и 5, также изменяют свои окружения. А скольку эти изменения происходят при комнатной температ быстро, то гомотропилиден называют *флуктуирующей м кулой*.

Сразу можно видеть, что спектроскопия ЯМР является у кальным методом для обнаружения такой валентной тауто рии, так как спектр чувствителен к изменению ларморовых стот рассматриваемых ядер. Переход $a \rightleftarrows a'$ проявляется в ласти быстрого обмена в том, что протоны в положениях 7 а также в положениях 1, 3, 4 и 6 становятся эквивалентн Спектр «замороженной» структуры можно наблюдать в о сти медленного обмена при температурах ниже —30°C, а промежуточных температурах наблюдается уширение линий

Последовательное развитие идеи о вырожденных перег пировках Коупа привело к созданию концепции о свойс бульвалена (**154**). Синтез этого неизвестного ранее соедин и его спектр ЯМР вызвали большой интерес. В этом соед нии серия валентных изомеризаций описанного выше типа

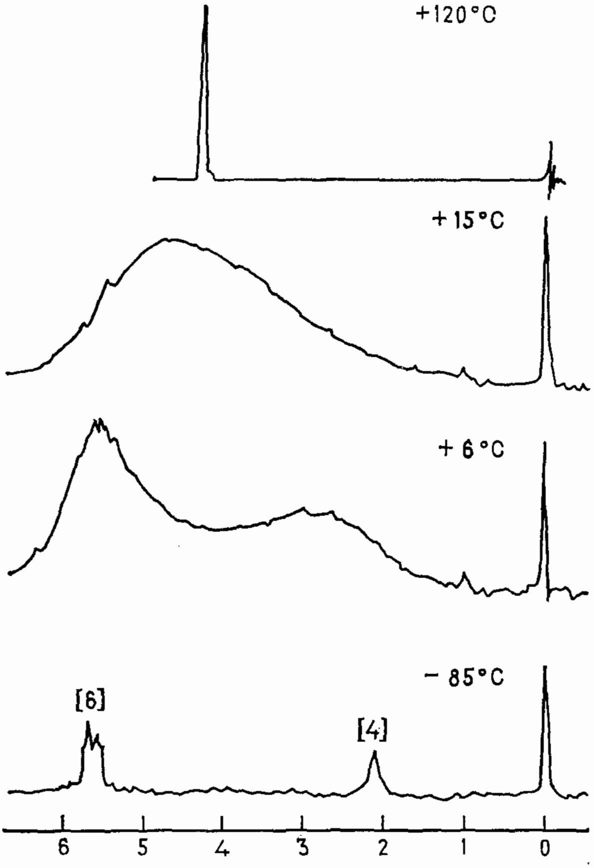


Рис. VIII. 12. Температурная зависимость спектра ЯМР бульвалена (Шредер и сотр. [7]).

водит к эквивалентности в спектре всех протонов при 80 °С, и в результате спектр ЯМР содержит только синглет (рис. VIII. 12). Понижение температуры ведет к уширению линий, и наконец при —80°С спектр становится соответствующим замороженной структуре **154**. В нем резонансные сигналы циклопропановых протонов и метинового протона в аллильном положении перекрываются. Энергия активации процесса, ответственного за усреднение химических сдвигов всех протонов, была найдена путем анализа температурной зависимости формы линий и составляет 49 кДж/моль (11,8 ккал/моль).

Можно уже назвать классической проблемой органической химии вопрос о том, участвует или нет циклогептатриен (**155**)

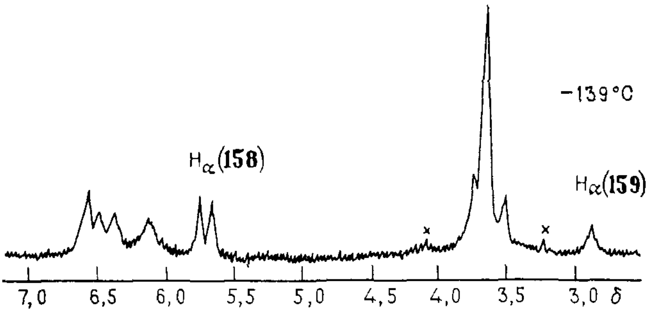
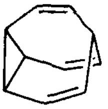
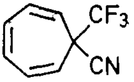


Рис. VIII. 13. Спектр ЯМР равновесной смеси флуктуирующих молеку (158)⇄(159) в области медленного обмена (Герлитц, Гюнтер [8]). Звездо ками отмечены боковые от вращения.

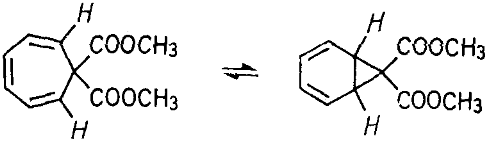
в быстром и обратимом равновесии со своим валентным тауто мером норкарадиеном (156). Причем до сих пор на него не по лучено однозначного ответа. Однако с помощью спектроскопи ЯМР удалось обнаружить равновесие этого типа для ряд производных 155. Первым изученным примером был 7-циан-7 трифторметилциклогептатриен (157).





154 **155** **156** **157**

Точные данные для одной из таких реакций были получен в случае дикарбометоксициклогептатриена (158). На рис. VIII. приведен его спектр при низкой температуре. Сигналы α-про тонов обоих изомеров легко обнаруживаются как дублет п δ 5,72 (158, $J_{\alpha\beta}$ = 9,5 Гц) и уширенный синглет при δ 2,86 (159 Три сигнала можно отнести к метильным протонам сложноэфи ных групп. Менее интенсивные сигналы при δ 3,74 и δ 3,50 о носятся к *экзо-* и *эндо-*карбометоксильным группам в нор радиене (159), а более интенсивный синглет при δ 3,64 отн сится к эквивалентным метильным группам в (158). При ко натной температуре наблюдается усредненный спектр.



158 **159**

Изомеры, участвующие в описанном выше равновесии, различаются по энергии. Температурную зависимость констант равновесия можно определить интегрированием сигналов α-протонов в области медленного обмена. Было установлено, что энтальпия *норкарадиена* **159** на 673 ± 21 Дж/моль (161 ± ± 5 кал/моль) ниже, чем у циклогептатриена **158**, а энтропия на 11,9 ± 0,1 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ (2,85 ± 0,03 кал·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) меньше, чем у триена **158**. Таким образом, энтропийный фактор ответствен за то, что при комнатной температуре свободная энергия триена ниже, чем у норкарадиена: $\Delta G^0_{298} = -2{,}88$ кДж/моль (—0,69 ккал/моль). Путем анализа формы линии были определены аррениусовская энергия активации 29,4 ± 0,6 кДж/моль (7,02 ± 0,15 ккал/моль) и частотный фактор $10^{11,9 \pm 0,2}$ для процесса **159** → **158**.

160 **161**

В гетероциклическом ряду оксепина (**161**) равновесие с изомерным бензолоксидом было обнаружено для самого незамещенного соединения. В этом случае бициклическая структура примерно на 7,1 кДж/моль (1,7 ккал/моль) более устойчива, а энтропия оксепина примерно на 42 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ (10 кал··К$^{-1}$·моль$^{-1}$) больше. Энергии активации прямой и обратной реакции **160** ⇄ **161** равны 38,0 кДж/моль (9,1 ккал/моль) и 30,1 кДж/моль (7,2 ккал/моль) соответственно.

Другая интересная разновидность валентной таутомерии — явление *сдвига двойной связи* (или сдвиг *π-связи*), которое уже упоминалось в случае [16]аннулена. Такой процесс был впервые очень элегантным способом обнаружен для циклооктатетраена, в случае которого ситуация осложняется тем, что в дополнение к сдвигу связи протекает инверсия кольца. Однако оказалось возможным проанализировать оба процесса по отдельности, использовав для этого 1-(диметилгидроксиметил)-2,3,4,5,6,7-гексадейтероциклооктатетраен.

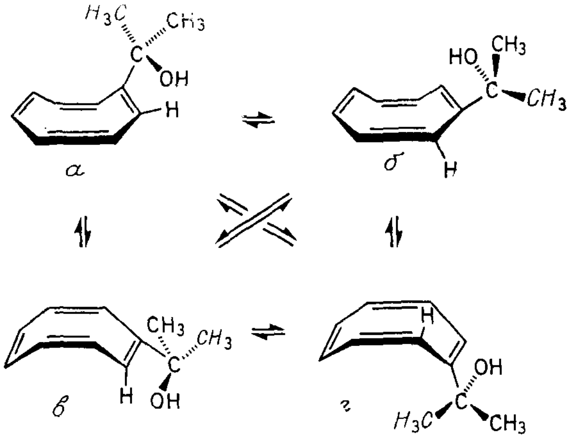
В этом соединении две пары структурных изомеров (*а*, *б*, *в*, *г*) и две пары конформеров (*а*, *в* и *б*, *г*) находятся в равновесиях друг с другом вследствие протекания следующих процессов:

1) инверсия кольца *а* ⇄ *в* и *б* ⇄ *г*;

2) сдвиги двойных связей *а* ⇄ *б* и *в* ⇄ *г*;

3) сдвиг двойной связи и инверсии кольца *а* ⇄ *г* и *б* ⇄ *в*.

При —35°С все эти превращения протекают достаточно медленно и резонансные сигналы олефинового протона имеют вид двух синглетов равной интенсивности при δ 5,80 и δ 5,76, которые можно отнести к парам изомеров *а*, *в* и *б*, *г* соответственно.



Как и можно было ожидать, вследствие хиральности неплоск го непредельного цикла для метильных протонов наблюдают два сигнала с расщеплением между ними 0,05 м. д. При бол высоких температурах сигналы метильных протонов, а так олефинового протона сливаются в синглеты. Температуры ко лесценции для этих двух изменений равны соответственно — и 41°С. Различие между ними показывает, что диастереото ные метильные группы переходят в энантиотопные только счет инверсии кольца, поскольку в результате этого у молекул в шкале времени ЯМР появляется эффективная плоскость си метрии. При повышенных температурах временное усреднен окружения олефинового протона объясняется изомеризаци двойных связей, и теперь процессы *а* ⇄ *б* и *в* ⇄ *г* также да вклад в усреднение резонансных сигналов метильных гру

На основании этих наблюдений можно прийти к заклю нию, что инверсия кольца протекает с более низкой энерги активации, чем сдвиг двойных связей, особенно если учес что параметр $\delta\nu$ меньше для обменов *а* ⇄ *б* или *в* ⇄ *г*. Ес бы свободные энергии активации обоих процессов совпада то коалесценция сигналов олефиновых протонов наблюдал бы в первую очередь, поскольку, согласно уравнению (VIII. 1 меньшему значению $\delta\nu$ соответствуют меньшая величина k следовательно, более низкая температура коалесценции.

Количественная оценка $\Delta G^{\neq}$ при —2°С приводит к вели не 61,5 кДж/моль (14,7 ккал/моль) для инверсии кольца 71,5 кДж/моль (17,1 ккал/моль) для изомеризации двойн связей. Если принять, что оба процесса протекают через п ское переходное состояние, структура которого для инвер цикла имеет вид **162**, а для сдвига двойных связей — **163**, можно заключить, что структура **163** с делокализованной π- стемой примерно на 8 кДж/моль (2 ккал/моль) менее уст

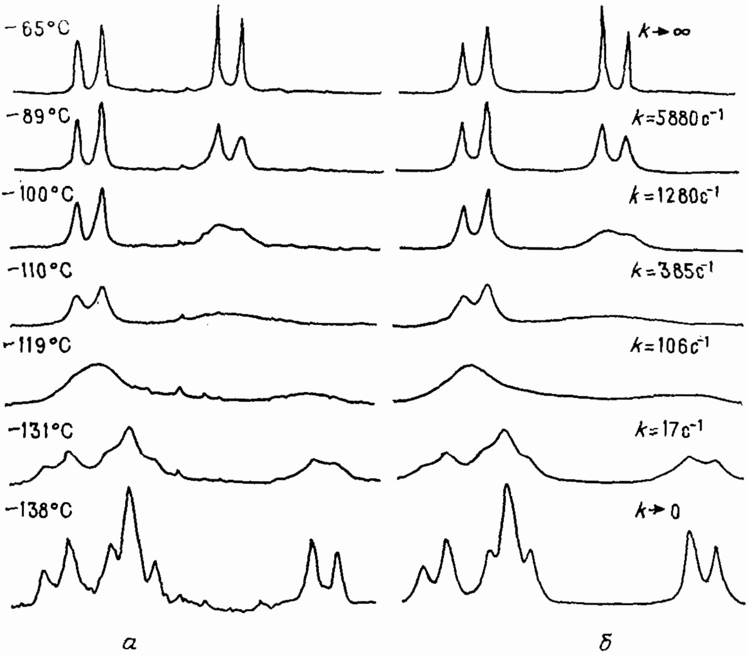
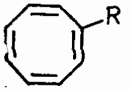


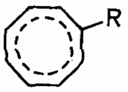
Рис. VIII. 14. Температурная зависимость резонансных сигналов метиленовых протонов 1,6;8,13-анти-*бис*-(метано)[14]аннулена (Фогель и сотр. [9]).

Лишь одна система AB наблюдается в области быстрого обмена, так как молекула обладает эффективной симметрией C_{2h}. При −138 °C метиленовые группы уже не являются эквивалентными и появляются две AB-системы, которые частично перекрываются. *а* — измеренный спектр; *б* — рассчитанный спектр.

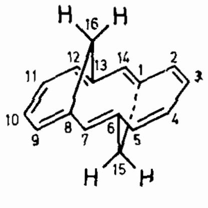
чива, чем олефиновая структура **162** с локализованными двойными связями. Таким образом, переходное состояние **163** является *антиароматическим.*



162



163

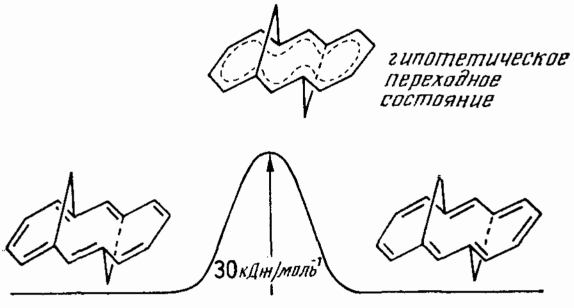


164

С этой точки зрения представляет интерес тот факт, что изомеризация двойных связей наблюдается и в 1,6;8,13-анти-*бис*(метано)[14]аннулене (**164**). Примечательно, что здесь мы впервые встречаемся с таким процессом в $(4n+2)$-π-системе, которая имеет 14π-электронов и формально удовлетворяет правилу Хюккеля. Конечно, это правило предполагает копланарное

расположение атомов углерода, составляющих периметр молекулы. Очевидно, что в случае **164** это требование выполняется не полностью. Изучение молекулярных моделей показывает, что скручивание отдельных углерод-углеродных связей, особенно сильное в центральных фрагментах у C_6—C_8 и C_{13}—C_{14}, создает значительный барьер для сопряжения. Поэтому энергия делокализации недостаточна для стабилизации резонансного гибрида. В соответствии с этим спектр соединения, приведенный на рис. IV. 14 и записанный при —138°С, зависит от температуры. При повышении температуры происходит уширение и слияние резонансных сигналов, и при комнатной температуре наблюдаются только два синглета олефиновых протонов и АВ-система протонов метиленовых мостиков. Для внутренней динамики этой молекулы характерно, что синглет протонов в положениях 7 и 14 не меняется с температурой.

Константы скорости для валентной изомеризации **164а** ⇄ ⇄ **164б** можно рассчитать по изменению формы сигналов метиленовых протонов в зависимости от температуры. На рис. VIII. 14 показано несколько типичных экспериментальных и рассчитанных спектров при разных температурах. Энергия активации была получена равной 30 кДж/моль (7,1 ккал/моль), а частотный фактор — $10^{12,2}$. Если, как и в случае циклооктатетраена, принять, что переходное состояние имеет делокализованную структуру **165**, то получим следующий энергетический профиль для реакции:



164 а **165** **164 б**

Можно, конечно, предложить и другую трактовку этой реакции как электроциклического процесса.

2.5. Динамические процессы в металлоорганических соединениях и карбокатионах

Значительные успехи в углублении понимания строения реактивов Гриньяра были достигнуты благодаря применению методов ЯМР. Например, спектр бромида аллилмагния (16

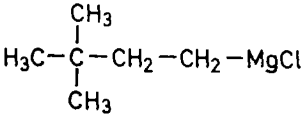
состоит из квинтета при δ 6,2 и дублета при δ 2,5 с соотношением интенсивностей 1 : 4, образующих систему AX_4. Этот вид спектра указывает на осуществление быстрого равновесия между двумя изомерами одинаковой структуры:

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}MgBr \rightleftarrows BrMg\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H_2$$

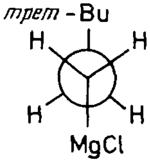
166а **166б**

Спектр хлорида 3,3-диметилбутилмагния (**167**), как было установлено, зависит от температуры. При —53°С была получена система АА′ХХ′, а при 32°С наблюдается спектр типа A_2X_2 (рис. VIII. 15).

В качестве упрощенного объяснения примем, что при низкой температуре соединение существует преимущественно в *транс*-конформации **168**. Спектр типа АА′ХХ′ согласуется с этим пред-

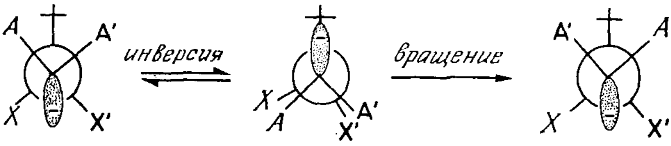


167



168

положением. Его переход в спектр A_2X_2 означает, что при высоких температурах параметр L (см. гл. V) становится равным нулю. Тогда между протонами А и Х будет существовать только одна константа спин-спинового взаимодействия. Протоны А и А′, а также Х и Х′ попарно становятся магнитно эквивалентными, т. е. обмениваются своими магнитными положениями. Самый разумный механизм для такого обмена — инверсия карбаниона (**169** ⇄ **170**), который изоэлектронен с амином. По температурной зависимости формы линий спектра была определена энергия активации этого процесса, равная 48 ± ± 8 кДж/моль (11 ± 2 ккал/моль).



169 **170**

В *металлкарбонильных комплексах* олефинов наблюдались интересные обменные явления, затрагивающие металлкарбонильный фрагмент. Так, комплекс тетраметилаллена с $Fe(CO)_4$

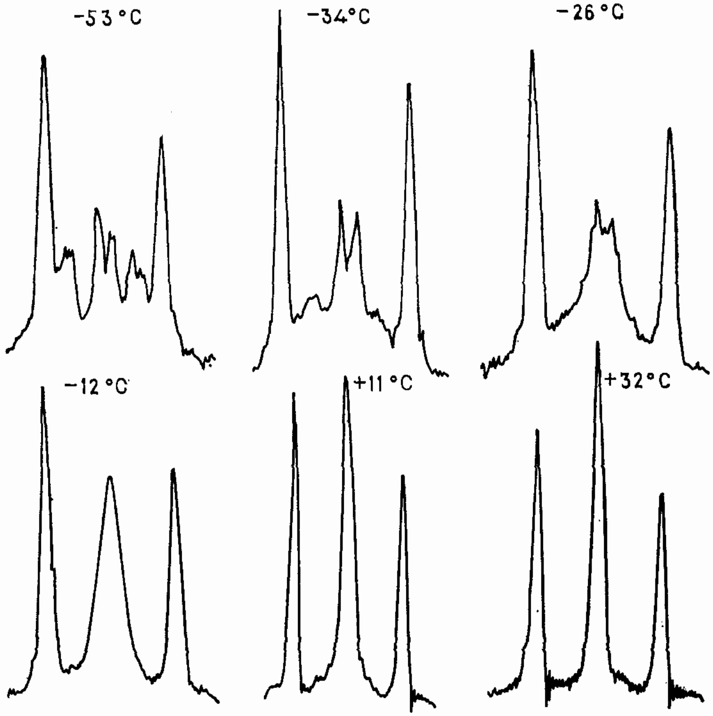
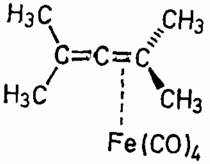


Рис. VIII. 15. Температурные изменения в спектре ЯМР ^{1}Н хлорида 3,3-дим тилбутилмагния: АА'-часть спектра (Уайтсайдз и сотр. [10]).

(171) при комнатной температуре содержит в спектре тольк синглет (рис. VIII. 16). Однако при —60 °С в нем обнаружи ваются три сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 2, чт



171

и должно быть в случае «замороженной структуры. Таким образом, упрощение спе тра при комнатной температуре обусловлен обменным процессом с участием Fe(CO) группы. Внутримолекулярный характер это го таутомерного превращения подтверждается тем, что в области быстрого обмена сигна избытка не связанного в комплекс тетраме тилаллена можно наблюдать отдельно.

Аналогичные процессы были также описаны для комплексо циклических олефинов. Так, для метилциклооктатетраенжелез трикарбонила (172) и N-карбометоксиазепинжелезотрикарбон *ла* (**173**) наблюдались приведенные ниже равновесия со св бодными энергиями активации 33 кДж/моль (8 ккал/моль) 65,5 кДж/моль (15,5 ккал/моль) соответственно. В соединен

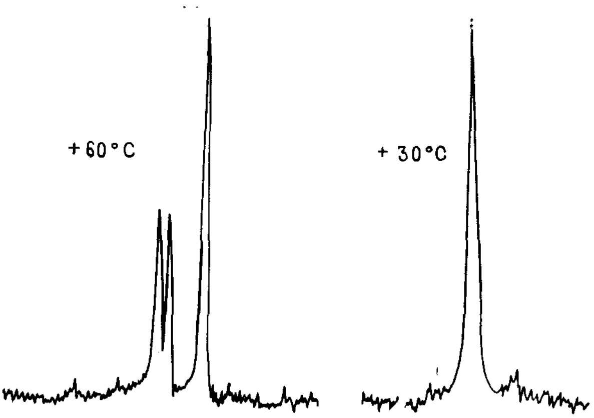
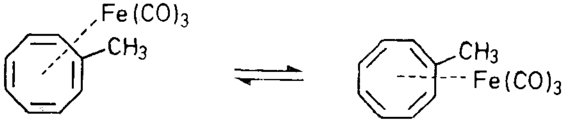
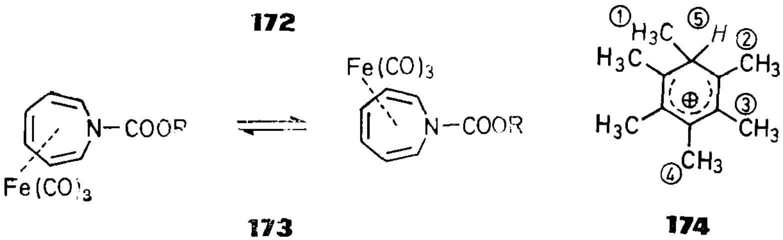


Рис. VIII. 16. Спектры ЯМР ^{1}H тетраметилалленжелезотетракарбонила при различных температурах (Бен-Шошан, Петит [11]).

172 изменение положения железотрикарбонильной группы сопровождается сдвигом двойной связи, который в комплексе 173 не происходит.



172



173 **174**

Применение спектроскопии ЯМР привело также к более глубокому пониманию механизма протонных сдвигов в карбокатионах. Так, гексаметилбензол во фтористоводородной кислоте образует *катионный σ-комплекс*. Комплексы этого типа рассматриваются как интермедиаты при ароматическом электрофильном замещении. Спектр ЯМР этого катиона (**174**) при комнатной температуре указывает на быструю миграцию присоединившегося протона по периметру кольца (рис. VIII. 17). В нем наблюдается дублет ($J = 2{,}1$ Гц) для метильных групп и мультиплет протона группы CH. Вследствие быстрого обмена этот протон эффективно расщепляется на всех восемнадцати

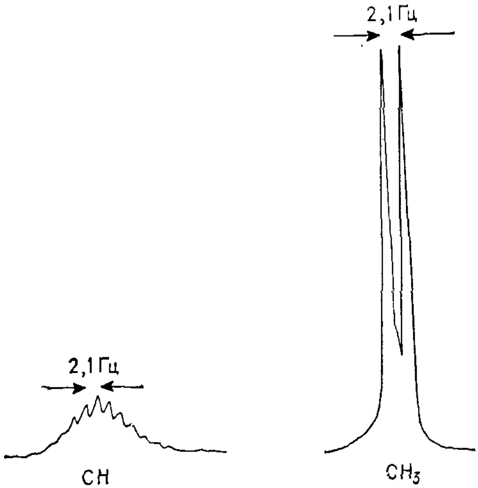


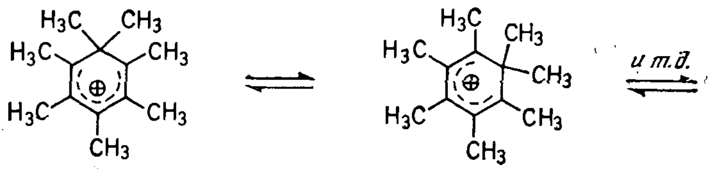
Рис. VIII. 17. Спектр ЯМР [1]H протонированного гексаметилбензола в области быстрого обмена (Маккор, Мак-Лин [12]).

метильных протонах. Таким образом, наблюдаемое расщепление в соответствии с уравнением (VIII. 4) представляет собою среднее констант спин-спинового взаимодействия, наблюдающихся в низкотемпературном спектре «замороженной» структуры **174** ($J_{1,5} = 6{,}8$ Гц; $J_{4,5} = 3{,}5$ Гц; $J_{2,5} = 1$ Гц и $J_{3,5} = 0$ Гц):

$$J_{\text{набл}} = (J_{1,5} + J_{4,5} + 2J_{2,5})/6$$

Сравнение экспериментальных и рассчитанных форм линий в интервале температур от −105 до 55 °С дает энергию активации протонной миграции 55,7 ± 3,3 кДж/моль (13,3 ± ± 0,8 ккал/моль).

Для аналогичного процесса в гептаметилбензолониевом ионе этим способом можно даже выяснить механизм обмена. Были рассчитаны теоретические спектры как для последовательности 1,2-сдвигов (**175**), так и для статистически равновероятного обмена в любое положение через промежуточный π-комплекс (**176**). Лишь спектры, рассчитанные для первого механизма, согласуются с экспериментальными.



175

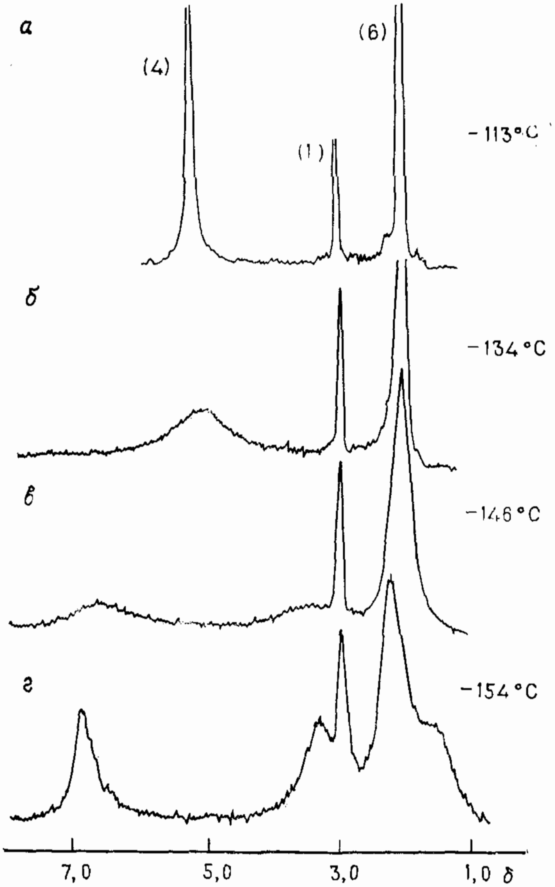
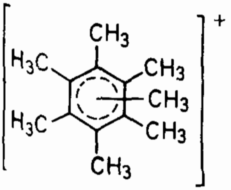
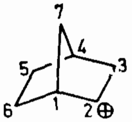


Рис. VIII. 18. Спектры ЯМР ^1H норборнильного катиона при разных температурах (Ола, Уайт [13]).

Строение норборнильного катиона (177) — еще одна проблема химии карбокатионов, которая в течение многих лет вызывала большой интерес и также была исследована методом динамического ЯМР. Этот ион был приготовлен из фторида 178 в растворе смеси SbF_5 и SO_2F_2. Его спектр представлен на

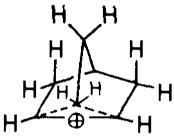


176



177

178



179

рис. VIII. 18. Присутствие в спектре трех сигналов с соотношением интенсивностей 4 : 1 : 6, которые сливаются в синглет при более высоких температурах, свидетельствует о том, что даже при —113 °C не осуществляется «замороженной» структуры. Перегруппировки Вагнера — Мейервейна («В. — М.» на схеме VIII. 1) и 2,6-гидридные сдвиги являются причиной того, что *при этих условиях протоны* в *положениях* 1, 2 и 6, а *также* 3, 5 и 7 проявляются как эквивалентные. Протон в положении 4 не участвует в этих обменных процессах, и катион обладает в *шкале времени* ЯМР эффективной симметрией C_{3v}. Однако при —113 °C 2,3-гидридный сдвиг является медленным процессом. Этому процессу можно приписать энтальпию активации 45,2 ± ± 2,5 кДж/моль (10,8 ккал/моль), которая получается при анализе изменений формы линии спектра при более высоких температурах (от —100 до +3 °C).

Если в качестве растворителя использовать смесь SbF_5, SOClF и SO_2F_2, то можно записать спектры даже при охлажде-

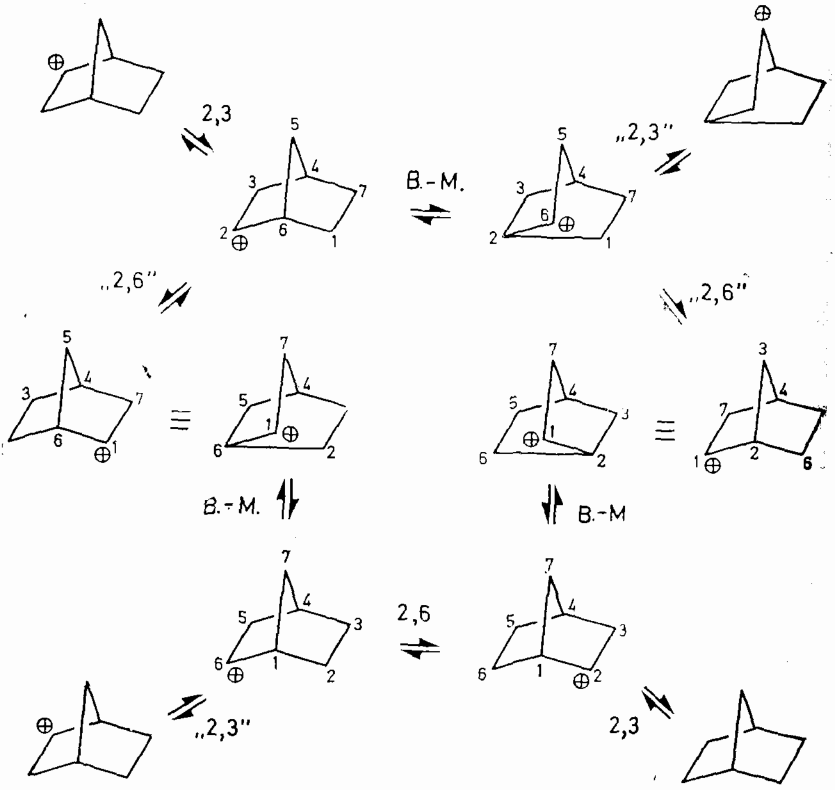
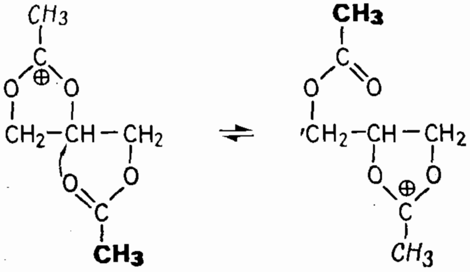


Схема VIII. 1

нии до —158 °С. При дальнейшем охлаждении сигнал в самом слабом поле расщепляется на два синглета равной интенсивности. Кроме того, у сигнала в самом сильном поле появляется плечо, а сигнал протона в положении 4 остается по-прежнему неизменным. Низкотемпературный спектр, полученный этим способом (рис. VIII. 18), лучше всего соответствует структуре протонированного нортрициклена (**179**), т. е. неклассического карбокатиона с пятикоординационным атомом углерода. Связь между атомами C_2 и C_6 можно рассматривать как трехцентровую, а ось симметрии третьего порядка нужно заменить плоскостью симметрии. Ни классическая структура **177**, ни предположение, что перегруппировки Вагнера — Мейервейна протекают быстро даже при столь низкой температуре, не могут объяснить этот спектр. На основе анализа спектральных изменений путем расчета формы линии по уравнению (VIII. 2) была получена энергия активации для второго динамического процесса, которая равна 24,7 ± 0,8 кДж/моль (5,9 ± 0,2 ккал/моль).

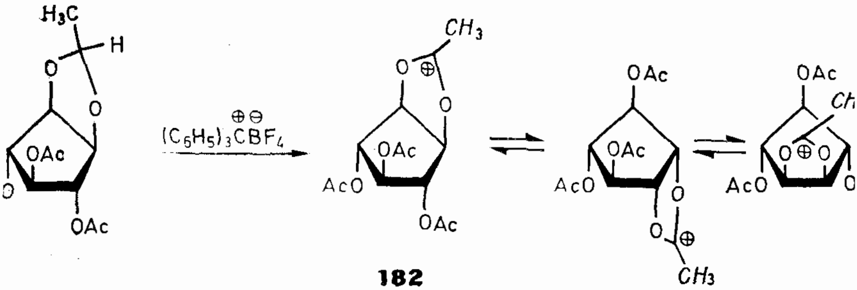
В заключение мы обсудим перегруппировку ацилоксониевых солей, протекающую за счет участия соседней группы. Спектр ЯМР катиона **180**, получаемого при обработке триацетата глицерина пентахлоридом сурьмы, указывает на его быструю перегруппировку в изомер **181**. При комнатной температуре и при использовании ацетонитрила-d_3 как растворителя



180 **181**

метильные протоны дают два синглета при δ 3,35 и δ 2,16. Ширины этих линий увеличиваются с ростом температуры. Наконец при 105 °С эти два сигнала сливаются, и свободная энергия активации процесса, определенная при этой температуре, составляет $\Delta G^{\neq}_{378} = 78,2$ кДж/моль (18,7 ккал/моль).

В циклических соединениях реакции с таким участием соседних групп приводят к аналогичным валентным изомеризациям, и в случае катиона **182** может иметь место участие всех ацетоксигрупп в серии последовательных «реакций идентичности».



182

3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Все без исключения обменные процессы, которые мы обсуждали, были *внутримолекулярными*. В заключительном разделе этой главы мы кратко рассмотрим несколько явлений обмена, межмолекулярных по своей природе. Эти явления включают почти все реакции протонного переноса, подобные той, что уже упоминалась при нашем обсуждении спектра метанола. Во многих случаях основу для интерпретации дает коллапс спиновых мультиплетов. В табл. VIII. 3 представлены результаты нескольких исследований спиртов, аминов и других соединений близкой природы. В отличие от ранее рассмотренных реакций первого порядка все без исключения протекающие в этих системах процессы имеют второй порядок.

Таблица VIII. 3. Реакции межмолекулярного переноса протона и их константы скорости второго порядка (л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$), определенные с помощью ЯМР

Реакция					k_2
H_2O	$+ H_3O^+$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ H_2O$	10^{10}
H_2O_2	$+ H_3O^+$	$\rightleftharpoons$	$H_3O_2^+$	$+ H_2O$	$2 \cdot 10^7$
CH_3OH	$+ H^*OH$	$\rightleftharpoons$	CH_3OH^*	$+ H_2O$	3
CH_3OH	$+ H_3O^+$	$\rightleftharpoons$	$CH_3O^+H_2$	$+ H_2O$	10^8
RS^+H_2	$+ RSH$	$\rightleftharpoons$	RSH	$+ RS^+H_2$	10^2
RS^-	$+ RSH$	$\rightleftharpoons$	RSH	$+ RS^-$	$6 \cdot 10^5$
R_3N^+H	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	R_3N	$+ H_3O^+$	10^{-2}
R_3N^+H	$+ R_3N$	$\rightleftharpoons$	R_3N	$+ R_3N^+H$	10^8
R_2NH	$+ OH^-$	$\rightleftharpoons$	R_2N^-	$+ H_2O$	$5 \cdot 10^6$
$(CH_3)_3P^+H$	$+ (CH_3)_3P$	$\rightleftharpoons$	$(CH_3)_3P$	$+ (CH_3)_3P^+H$	10^2
$H_5C_6C{\equiv}CH$	$+ OH^-$	$\rightleftharpoons$	$H_5C_6{-}C{\equiv}C^-$	$+ H_2O$	$5 \cdot 10^2$

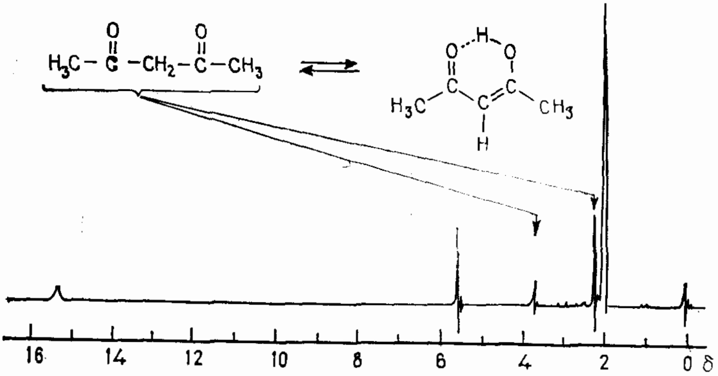
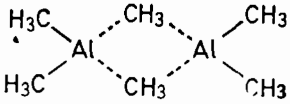


Рис. VIII. 19. Спектр ЯМР [1]H ацетилацетона в растворе CCl_4 при комнатной температуре.

Особый интерес для химика представляет кето-енольное равновесие, при котором протекают как меж-, так и внутримолекулярные переносы протона. Их также можно обнаружить и изучить с помощью спектроскопии ЯМР. В спектре ацетилацетона (рис. VIII. 19) ясно видны сигналы кетоформы [$\delta(CH_3)$ 2,2; $\delta(CH_2)$ 3,7] и енольной формы [$\delta(CH_3)$ 2,0; $\delta(=CH)$ 5,7], что указывает на медленное протекание изомеризации в шкале времени ЯМР ($k < 10^{-1}$). Если добавлять основание или повышать температуру, то скорость реакции возрастает, линии уширяются и наконец после коалесценции наблюдается усредненный спектр.

Из относительных интенсивностей сигналов очевидно, что при комнатной температуре енольная форма преобладает в равновесной смеси. Интегрирование показывает, что смесь содержит 86 % енола и 14 % дикетона. Сильное дезэкранирование протона гидроксильной группы енола является следствием образования внутримолекулярной водородной связи. Магнитная эквивалентность метильных групп в еноле, при условии что она не вызвана случайным совпадением сдвигов, указывает на быстрый внутримолекулярный обмен атома водорода между двумя карбонильными группами.



183

Межмолекулярные обменные процессы встречаются также в металлоорганической химии. На рис. VIII. 20 показана температурная зависимость спектра ЯМР триметилалюминия в толуоле. При —55 °С наблюдаются два отдельных сигнала, что соответствует димерной структуре **183**. Эти сигналы можно отнести к протонам мостиковых и концевых метильных групп.

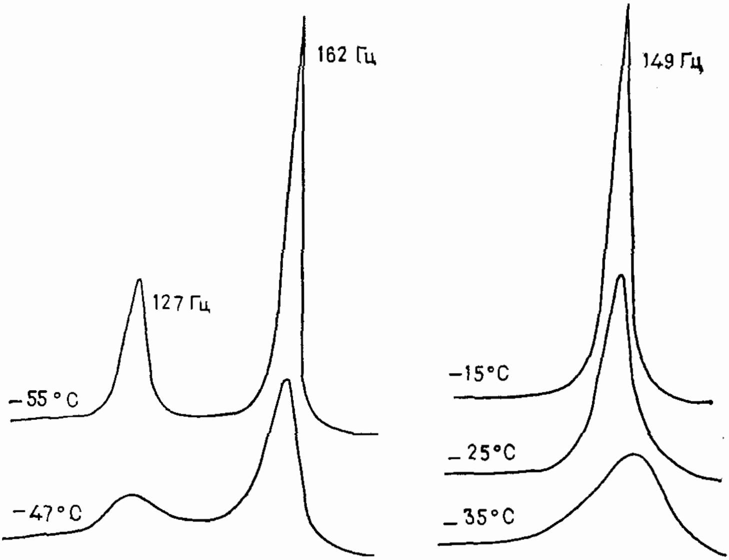
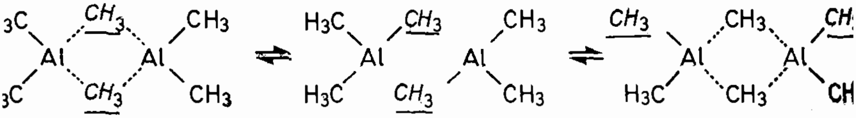


Рис. VIII. 20. Температурная зависимость ЯМР ^{1}H триметилалюминия в толуоле (Хэм, Моль [14]).

Эквивалентность всех метильных групп при более высоких температурах можно понять на основе следующего механизма:



Энергия активации для этого обмена была найдена равной 63,5 кДж/моль (15,6 ккал/моль). Межмолекулярный характер процесса подтверждается тем, что в присутствии триметилгаллия *коалесцируют не только отдельные сигналы метильных* групп триметилалюминия и триметилгаллия, но при более высоких температурах даже два усредненных сигнала этих двух соединений сливаются вместе.

В других случаях как индикатор динамического процесса использовались константы спин-спинового взаимодействия между протоном и металлом в металлоорганическом соединении. Например, встречающийся в природе кадмий является смесью изотопов, среди которых имеются ^{111}Cd (13 %) и ^{113}Cd (12 %). Ядра этих изотопов имеют спин, равный 1/2, а оставшийся изотоп ^{112}Cd имеет нулевой спин. Поэтому в спектре протонного резонанса диметилкадмия наблюдаются сателлиты, обусловленные спин-спиновым взаимодействием с магнитными изотопами

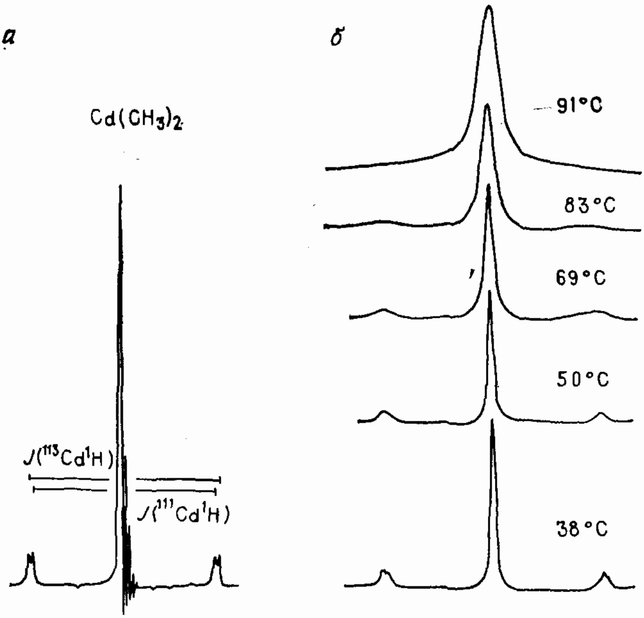


Рис. VIII. 21.
а — спектр ЯМР ^1H диметилкадмия в толуоле (Хэм, Моль [14]); *б* — температурная зависимость спектра ЯМР чистого диметилкадмия (Бремзер и сотр. [15]).

кадмия (рис. VIII. 21). Как и в случае расщепления сигнала гидроксильного протона в спектре метанола, эта тонкая структура исчезает, если отдельные метильные группы обмениваются между различными атомами кадмия. Экспериментально было обнаружено, что при повышении температуры кадмиевые сателлиты сначала уширяются, а затем исчезают под основным сигналом метильных групп. Тот факт, что сателлиты ^{13}C легко наблюдаются после исчезновения Cd-сателлитов, ясно свидетельствует, что в обмен вовлекаются метильные группы как целое, а не отдельные протоны.

4. ВЛИЯНИЕ ЯДЕР ^{14}N НА РЕЗОНАНСНЫЕ СИГНАЛЫ ПРОТОНОВ

В заключение целесообразно обсудить эффекты в спектрах протонного резонанса, которые могут быть обусловлены присутствием в изучаемой молекуле ядер ^{14}N.

Как уже упоминалось раньше (разд. 4 гл. I), спиновое квантовое число ядра ^{14}N равно 1, и вследствие несферического распределения заряда оно имеет квадрупольный момент, что существенно сказывается на его релаксационном поведении (ср.

разд. 3.1 гл. VII). Взаимодействие квадрупольного момента с градиентами электрического поля электронного облака изучаемой молекулы представляет тот механизм релаксации, с помощью которого ядро ^{14}N может обмениваться энергией с решеткой. Если релаксация быстрая, то протон в группе N — H «видит» только среднее по времени от возможных спиновых состояний $m_I(^{14}N) = 1$, 0 и -1 и ожидаемое расщепление в триплет 1 : 1 : 1 не наблюдается. Это равносильно «спиновой развязке» — эффекту, который обычно достигается наложением второго радиочастотного поля, что мы детально рассмотрим в следующей главе.

Как правило, времена релаксации ядер ^{14}N в органических соединениях таковы, что они не ведут к полному исчезновению расщепления линий. В результате обычно наблюдается более или менее значительное уширение линий в спектрах ^{1}H, обусловленное взаимодействием ^{14}N, ^{1}H через одну или две связи (^{14}N—^{1}H, ^{14}N—C—H). Поэтому если нужно измерить константу спин-спинового взаимодействия ^{1}H — ^{14}N, то необходимо подавить квадрупольную релаксацию. Это достигается либо *повышением температуры*, либо созданием около ядра ^{14}N симметричного электронного окружения. В соответствии с этим спектр протонного резонанса иона $(^{14}NH_4)^+$ содержит триплет 1 : 1 : 1 с узкими линиями (ср. задачу II.9). Спин-спиновое взаимодействие наблюдается также в изонитрилах, из чего можно сделать вывод, что градиент электрического поля в электронном облаке около атома азота в этом соединении невелик.

С другой стороны, при необходимости наблюдать спин-спиновое взаимодействие ^{1}H—^{1}H в таких молекулах, как пиридин, чтобы избавиться от возмущающего эффекта ядра ^{14}N, нужно усилить квадрупольную релаксацию. Часто этого можно добиться *понижением температуры*. Кроме того, используется гетероядерный двойной резонанс для развязки от ядра ^{14}N. Этот метод мы обсудим в следующей главе. Возмущающее действие ^{14}N можно также исключить, замещая ^{14}N изотопом ^{15}N, спин которого равен 1/2. Но это, конечно, требует проведения дорогостоящих синтезов.

Описанные ситуации могут дополнительно осложняться, если протоны групп N—H участвуют в обменных процессах через водородные связи. Во многих случаях, как отмечалось в разд. 1.3 гл. I, это также ведет к уширению линий. Более того, обмен является еще одним механизмом, который, как в случае с метанолом (см. в начале разд. 1 этой главы), может привести к исчезновению констант спин-спинового взаимодействия ^{14}N—^{1}H или ^{1}H—^{1}H.

Скорость протонного обмена возрастает с повышением температуры или при добавлении таких катализаторов, как H_2O, OH^- или H_3O^+. Поэтому для подавления протонного обмена сле-

дует понижать температуру. Протонный обмен можно подавить также, если использовать в качестве растворителя диметилсульфоксид. Степень подавления бывает достаточна для измерения констант спин-спинового взаимодействия протонов групп N—H.

Литература *

1. *Heidberg J., Weil J. A., Janusonis G. A., Anderson J. K.*, J. Chem. Phys., **41**, 1033 (1964).
2. *Anderson J. E., Lehn J. M.*, J. Chem. Am. Soc., **89**, 81 (1967).
3. *Bovey F. A.*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969.
4. Japan Electron Optics Lab. News, No. 4 (1970).
5. *Jensen F. R., Bushweller C. H.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3223 (1969).
6. *Sondheimer F. et al.*, In: Aromaticity, The Chemical Society, London, 1967.
7. *Schröder G., Oth J. F., Merenyi R.*, Angew. Chem., **77**, 774, (1965).
8. *Görlitz M., Günther H.*, Tetrahedron, **24**, 4467 (1969).
9. *Vogel E., Haberland U., Günther H.*, Angew. Chem., **82**, 510 (1970).
10. *Whitesides G. M., Witanowski M., Roberts J.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2854 (1965).
11. *Ben-Soshan R., Pettit R.* J. Am. Chem. Soc., **89**, 2231 (1967).
12. *Mackor E. L., McLean C.*, Pure Appl. Chem., **8**, 393 (1964).
13. *Olah G. A., White A. M.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3957 (1969).
14. *Ham N. S., Mole T.*, In: J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe (Editors), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4. См. Б74.
15. *Bremser W., Winokur M., Roberts J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1080 (1970).

Рекомендуемая литература

Учебники: Б39.

Обзорные статьи

а) *Johnson C. S., Jr.*, Chemical Rate Processes and Magnetic Resonance. In: J. S. Waugh (Editor), Advances in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, Vol. 1, 1965.

б) *Binsch G.*, The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance. In: N. L. Allinger and E. L. Eliel (Editors), Topics in Stereochemistry, Vol. 3, Interscience, New York, 1968.

в) *Kessler H.*, Nachweis gehinderter Rotationen und Inversionen durch NMR-Spectroscopie, Angew. Chem., **82**, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed., **9**, 219 (1970).

г) *Lehn J. M.*, Nitrogen Inversion, Fortschr. Chem. Forsch., **15**, 311 (1970).

д) *Lambert J. B.*, Pyramidal Atomic Inversion. In: N. L. Allinger and E. L. Eliel (Editors), Topics in Stereochemistry, Vol. 6, Interscience, New York, 1971.
Johnson C. S., Jr., Moreland C. G., The Calculation of NMR Spectra for Many-Site Exchange Problems, J. Chem. Educ., **50**, 477 (1973).

ж) *Handloser C. S., Chakrabarty M. R., Mosher M. W.*, Experimental Determination of rK_a Values by Use of NMR Chemical Shifts, J. Chem. Educ., **50**, 510 (1973).

з) *Krahnbuehl D. E., Metzger P. M., Thompsen D. W., Fay R. C.*, NMR Studies of Stereochemistry and Non-Rigidity of Titanium-β-Diketonate Complexes, J. Chem. Educ., **54**, 119 (1977).

---

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

Глава IX

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Во многих лабораториях спектры ЯМР получают в ходе повседневной работы для большого количества образцов, и эксперименты по ЯМР, проводимые на доступном оборудовании (главным образом регистрация спектров ^1H и ^{13}C), осуществляются, как правило, в автоматизированном режиме. Если концентрации измеряемых образцов близки, то перестройки прибора практически не требуется и спектры можно получать «поточным образом». В последние годы для специальных исследований начали применять приборы с компьютерным управлением. В «рутинной» ЯМР-спектроскопии, бесспорно, используется только часть огромных потенциальных возможностей метода, но и при этом метод гарантирует быстрое получение информации, в основном аналитического характера.

В то же время в периодической системе элементов имеется достаточное количество магнитных ядер, подходящих для экспериментов по ЯМР, и, таким образом, вещество как бы содержит различные датчики, позволяющие исследовать свойства составляющих его молекул и вещества как целого. В гл. X будут обсуждены некоторые из этих возможностей. Кроме того, в ЯМР всегда возможны разнообразные вариации экспериментальных условий, а физика спиновых систем остается и до сих пор столь же волнующей областью, какой она была в период становления спектроскопии ЯМР. Поэтому ядерный магнитный резонанс, несомненно, относится к числу наиболее универсальных спектроскопических методов. В настоящей главе читателю предстоит познакомиться с теми из специальных методик ЯМР, которые зарекомендовали себя как наиболее важные для химии.

1. МАГНИТЫ СО СВЕРХПРОВОДЯЩИМИ СОЛЕНОИДАМИ

Обсуждение анализа спектров ЯМР (гл. V) показало, что искомая информация о химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия может быть получена очень просто в том случае, если спектр можно проанализировать как спектр первого порядка. Поскольку химический сдвиг зависит от поля (а константы спин-спинового взаимодействия от поля не зависят), сложные спектры часто можно упростить, проводя эксперименты при более высокой напряженности поля, когда отношение $J/\nu_0\delta$ становится достаточно малым. Кроме того, даже в отсутствие спин-спинового взаимодействия наблюдается значительное улучшение разрешения, поскольку становится возможным различать группы близкой структуры с меньшими разностями химических сдвигов. Таким образом, спектр позволяет получить больше информации. Наконец, увеличение B_0 приводит

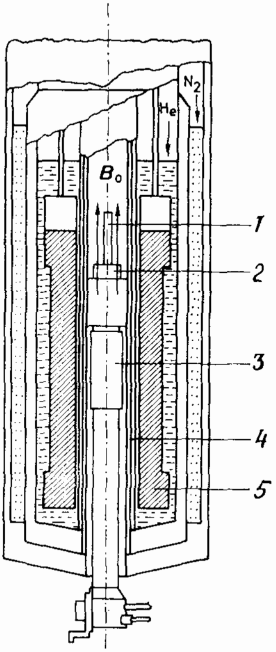


Рис. IX. 1. Схематическое изображение магнита со сверхпроводящим соленоидом [1].

Катушка располагается в сосуде Дьюара, заполненном жидким гелием; сосуд Дьюара в свою очередь охлаждается жидким азотом. Ампула с образцом вводится в прибор сверху. В отличие от обычных магнитов (рис. VII. 8) в этом случае силовые линии внешнего магнитного поля параллельны (вертикальной) оси ампулы. *1* — верхняя часть ампулы; *2* — воздушная турбинка; *3* — область измерения сигнала ЯМР; *4* — внутренний сосуд Дьюара; *5* — сверхпроводящая катушка S.

к повышению чувствительности, поскольку различие населенностей спиновых уровней становится большим (уравнение I. 11). Неудивительно поэтому, что развитие спектроскопии ЯМР сопровождается значительным усовершенствованием магнитов.

Исторически первые коммерческие спектрометры в начале 50-х годов были снабжены электромагнитами с напряженностью поля 1,0 Т и генератором радиочастоты на 40 МГц для наблюдения ЯМР ^{1}H. Позже стали доступными приборы с рабочей частотой 60 МГц* ($B_0 = 1{,}4$ Т), и к середине 60-х годов стандартным исследовательским спектрометром ЯМР стал прибор с рабочей частотой 100 МГц и напряженностью поля 2,3 Т. Этим был достигнут предел для традиционных электромагнитов, поскольку невозможно получить более высокую степень намагниченности с обычными ферромагнитными материалами. Для получения более мощных магнитных полей следовало применить совершенно новый принцип, что и привело к разработке магнитов со сверхпроводящими соленоидами. При этом используется свойство некоторых металлов, таких, как ниобий и цирконий, и сплавов полностью терять электрическое сопротивление при 4 К, т. е. при температуре жидкого гелия. Это дает возможность значительно повысить силу тока в таких системах.

* Для классификации ЯМР-спектрометров чаще используют частоту протонного резонанса, чем напряженность поля.

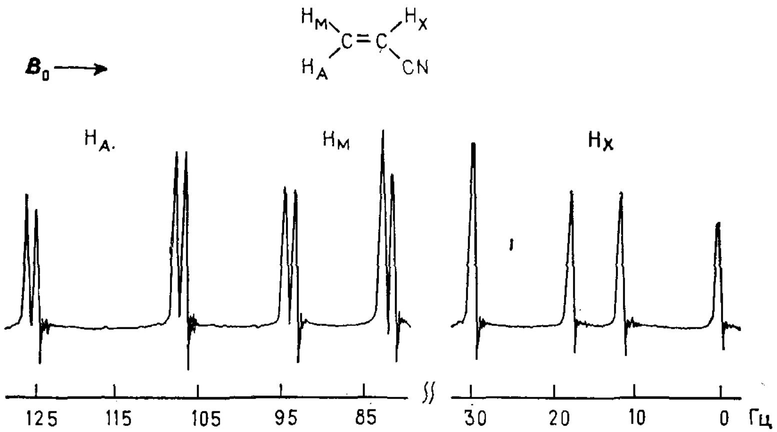


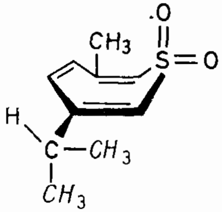
Рис. IX. 2. Спектр акрилонитрила на частоте 220 МГц (Джонсон [2]).

Принцип устройства спектрометра ЯМР со сверхпроводящим магнитом показан на рис. IX. 1. Здесь «магнит» состоит из катушки соленоида S, изготовленной из специального сплава. Ампула с образцом располагается внутри этой катушки, которая в свою очередь погружена в жидкий гелий. Одной из главных проблем при конструировании такого спектрометра является проблема термической изоляции соленоида. Эта проблема была удовлетворительно разрешена, и дальнейший прогресс в технологии, в особенности усовершенствование конструкции сосуда Дьюара, которое обеспечивает минимальный расход гелия и увеличивает периоды между заливками, к настоящему времени проложил дорогу новому поколению исследовательских приборов с напряженностью поля B_0, равной 4,7 Т, и рабочей частотой 200 МГц для ЯМР ^{1}H. Для специальных областей применения — в особенности при исследовании синтетических полимеров и биополимеров — используют сверхпроводящие магниты с напряженностью поля, достигающей 9,7 Т, т. е. с частотой 400 МГц для ЯМР ^{1}H.

В качестве иллюстрации эффекта, которого можно ожидать от увеличения B_0, можно привести спектр акрилонитрила при 5,1 Т/220 МГц (рис. IX. 2) в сравнении со спектром этого же соединения, зарегистрированым при 1,4 Т/60 МГц (рис. VI. 3). В противоположность сложной системе ABC, наблюдавшейся при 60 МГц, в спектре на частоте 220 МГц мы видим систему AMX, которая может быть непосредственно проанализирована как спектр первого порядка.

Использование полей высокой напряженности дает преимущества и при исследовании динамических эффектов. Как показывает уравнение (VIII. 11), константа скорости k в точке

коалесценции пропорциональна относительному химическому сдвигу $\delta\nu$ между ларморовыми частотами обменивающихся ядер. Если имеется возможность увеличить $\delta\nu$, а следовательно, увеличить $k_{коал}$ и соответственно температуру коалесценции, то становится осуществимым в доступном температурном интервале изучение быстрых реакций, т. е. реакций с высокими константами скоростей и низкими энергиями активации. Примером реализации такой возможности может служить *инверсия цикла* в производном тиепиндиоксиде **184**. Присутствие диастереотопных метильных групп в этом соединении, свидетельствующее о том, что кольцо неплоско, было обнаружено при —150 °C только на спектрометре с рабочей частотой 250 МГц (рис. IX.3). Поскольку константа скорости остается одинаковой во всех трех экспериментах (они проводятся при одной и той же температуре), наблюдаемое разделение линий обусловлено именно увеличением $\delta\nu$.



184

Многие современные области применения спектрометров с высокой напряженностью поля связаны с интересом к конформации биополимеров, таких, как пептиды, белки, нуклеиновые кислоты, и действительно ЯМР является одним из немногих методов, которые позволяют проводить конформационные исследования в жидкой фазе. Сейчас удается детектировать, например, малые различия в химическом окружении некоторых

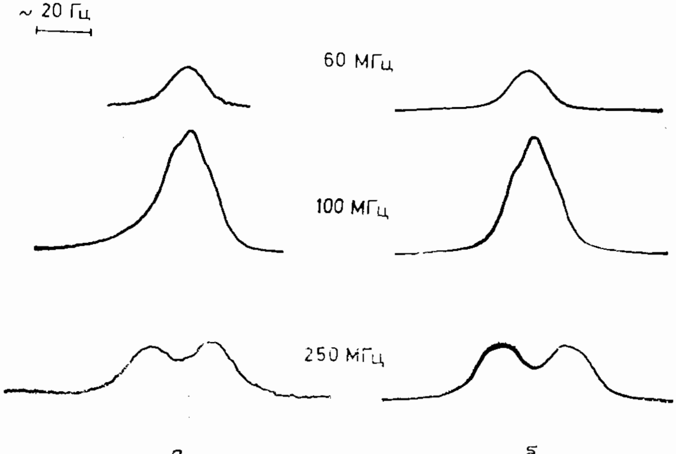


Рис. IX.3. Поглощение метильных протонов тиепиндиоксида 184 при температуре —150 °C на различных частотах (Анет и сотр. [3]).
а — наблюдаемые спектры; *б* — рассчитанные спектры.

аминокислот в пептидной цепи и проводить отнесение индивидуальных резонансных сигналов к определенным участкам цепи. Регистрируя эти сигналы при различных физических и химических условиях (таких, как температура, pH или действие субстратов), получают информацию, из которой можно сделать заключения о возможности конформационных или структурных изменений в пептиде. Таким образом, ЯМР в настоящее время внедряется в биохимию и биофизику.

Следует, наконец, упомянуть о том, что для спектрометров со сверхпроводящим магнитом коэффициент при поправке на диамагнитную восприимчивость [коэффициент $2\pi/3$ в уравнении (III. 3)] при измерении значений $\delta\nu$ с внешним стандартом должен быть заменен на величину, равную $-4\pi/3$, вследствие того что в этих приборах ось измерительной ампулы параллельна направлению внешнего поля B_0.

2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДВОЙНОМУ РЕЗОНАНСУ

В обычных ЯМР-экспериментах с частотной разверткой для наблюдения спектров поглощения используют переменное поле B_1. Термин *двойной резонанс* применяют в тех случаях, когда в дополнение к полю B_1 на образец накладывают второе поле B_2. Результат таких экспериментов сильно зависит от частоты и амплитуды поля B_2.

2.1. Спин-развязка

Детальное обсуждение собственных состояний спиновой системы в присутствии второго радиочастотного поля B_2 должно основываться на рассмотрении полного гамильтониана, который в системе координат, вращающейся с частотой $\omega_2 = 2\pi\nu_2$, имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = \sum_i (\nu_i - \nu_2)\hat{I}_z(i) + \\ + \sum_{i<j}\sum J_{ij}\hat{I}(i)\hat{I}(j) - \sum_i (\gamma/2\pi)_i B_2\hat{I}_x(i) \qquad \text{(IX. 1)}$$

В отличие от обычного выражения (V. 10) резонансные частоты i-х ядер фиксированы относительно частоты поля B_2. Сумма $\sum(\gamma/2\pi)_i B_2\hat{I}_x(i)$ описывает взаимодействие поля B_2 со спиновой системой, которое приводит к смешиванию собственных состояний, имеющих различные значения суммарного спина. По порядку величины это взаимодействие сравнимо со спин-спиновым взаимодействием, и поэтому оно входит в оператор Гамильтона в отличие от слабого поля B_1.

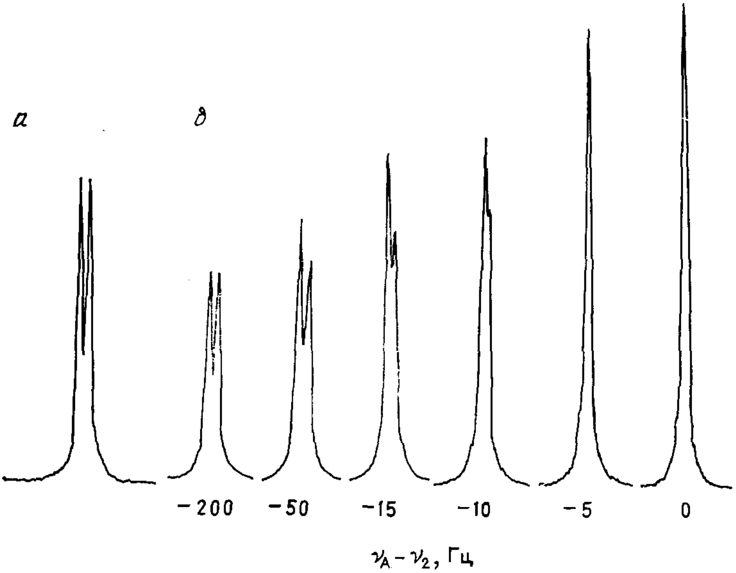
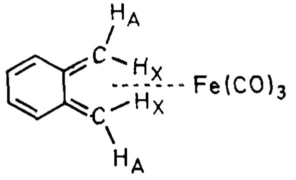


Рис. IX. 4. Зависимость резонанса X в системе AX от разности частот $\nu_A - \nu_2$ между резонансом A_2 и полем B_2 в экспериментах по двойному резонансу.
а — поле B_2 выключено; *б* — поле B_2 включено.

Как и в случае спектра монорезонанса, частóты и интенсивности переходов в данном случае следует определять с помощью уравнения (IX. 1) и базисных функций соответствующих спиновых систем. Не вдаваясь здесь в детали расчета, приведем только наиболее важные результаты для системы AX. Если частота ν_2 второго ВЧ-поля равна ларморовой частоте ядра A и выполняется условие $(\gamma/2\pi)B_2 > 2J_{AX}$, то резонанс ядра X наблюдается как синглет. Рис. IX. 4 иллюстрирует экспериментальное подтверждение этого для экспериментов по двойному резонансу в системе AX метиленовых протонов железотрикарбонильного комплекса *о*-ксилилена [1,2-*бис*-(метилен)-циклогексадиена (185)]. Здесь резонанс X наблюдается как функция параметра $\nu_A—\nu_2$. Когда $\nu_A—\nu_2=0$, наблюдается синглет и спин-спиновое взаимодействие между ядрами A и X исчезает. Значение метода двойного резонанса становится, таким образом, сразу же очевидным: с помощью второго поля можно по желанию убирать расщепления в сложных спектрах. Это приводит к упрощению спектра и облегчению его анализа. Кроме того,



185

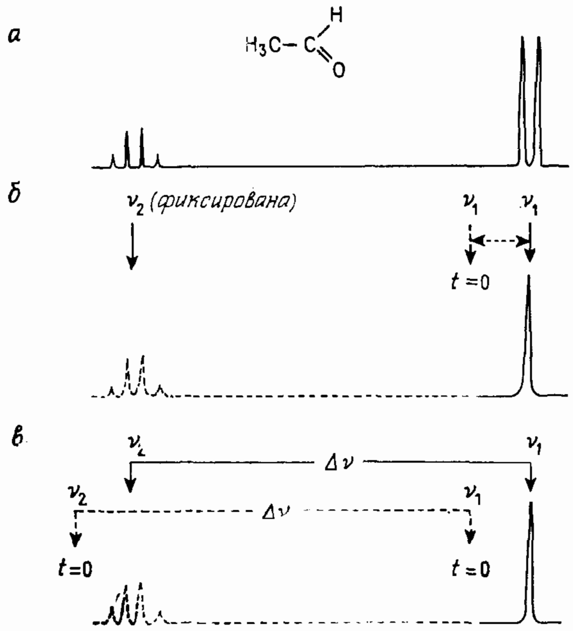


Рис. IX. 5. Принцип двойного резонанса, иллюстрируемый на примере спектра ацетальдегида.

а — обычный спектр; *б* — спектр двойного резонанса в варианте частотной развертки; *в* — спектр двойного резонанса в варианте полевой развертки.

из экспериментов по двойному резонансу можно установить связи протонов в молекуле, поскольку существуют эмпирические корреляции между стереохимией и величинами спин-спинового взаимодействия (гл. IV).

Не входя в детали строгого рассмотрения, можно получить представление о результатах экспериментов по двойному резонансу на основе классической модели ЯМР-эксперимента, как это было описано в гл. VII. Для случая, когда частота ν_2 второго поля совпадает с ларморовой частотой ядра A, оказывается, что $B_{эфф} = B_2$, т. е. вектор μ_A прецессирует вокруг B_2 и, таким образом, вокруг оси x'. Следовательно, μ_A направлен практически перпендикулярно вектору μ_X. Векторы ядерного спина $I(X)$ и $I(A)$ квантуются тогда вдоль осей z и x' соответственно. Таким образом, они ортогональны и их скалярное произведение, т. е. скалярное спин-спиновое взаимодействие, становится равным нулю, согласно уравнению (II. 6).

Метод двойного резонанса экспериментально проще всего осуществить в варианте частотной развертки. В этом случае поле B_2 генерирует в заданном положении в спектре с помощью боковой полосы, получаемой путем модуляции цент-

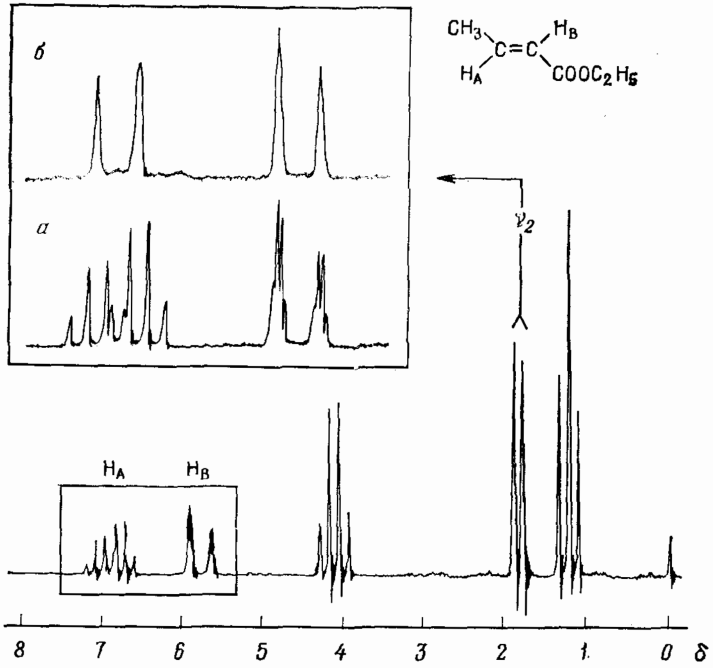


Рис. IX. 6. Эксперимент по двойному резонансу для этилкротоната.
а — обычный спектр; *б* — спектр двойного резонанса для $\nu_2 = \nu_{CH_3}$.

ральной полосы генератора; полный спектр поглощения можно наблюдать, используя в качестве поля B_1 другую боковую полосу с переменной частотой (рис. IX. 5, *б*). Таким образом, *в одном эксперименте* можно одно за другим устранить и отнести *все* взаимодействия, в которых участвует рассматриваемое ядро. Без особых трудностей метод двойного резонанса может быть расширен до тройного резонанса, если использовать третье поле B_3.

Метод двойного резонанса может быть использован также в режиме полевой развертки, однако для полного анализа сложного спектра необходимо осуществить в этом случае несколько экспериментов. Второе поле генерируется с помощью боковой полосы, находящейся на постоянном расстоянии $\Delta\nu$ от поля B_1. Практически эффект развязки наблюдается только тогда, когда $\Delta\nu$ равно разности между резонансными частотами облучаемого и наблюдаемого ядер. В режиме частотной развертки это было бы эквивалентно эксперименту, в котором развертка спектральной области осуществляется с помощью двух полей, имеющих постоянную разность частот $\Delta\nu$. Легко понять, что для каждой пары протонов необходимо проводить отдельный эксперимент (рис. IX. 5, *в*).

Как можно видеть также из рис. IX. 5, в режиме частотной развертки может происходить наложение ν_2 и ν_1. В этом случае наблюдают *биения частоты.* На рис. IX. 7 этот эффект отчетливо обнаруживается в рассматриваемом спектре. В режиме полевой развертки такая суперпозиция частот ν_2 и ν_1, естественно, невозможна.

Рассмотрим теперь некоторые из многочисленных возможных применений метода двойного резонанса. В случае *транс*-этилкротоната (этиловый эфир *транс*-2-бутеновой кислоты) наблюдается сильносвязанная группа линий для олефиновых протонов, поскольку оба протона, H_A и H_B, взаимодействуют с метильными протонами (рис. IX. 6, *а*). Если облучить «дублет» метильного резонанса полем B_2, то взаимодействие с метильной группой исчезает и спектр упрощается до системы АВ (рис. IX. 6, *б*).

В случае эпоксида **186** также наблюдается явно сложный спектр (рис. IX. 7). С помощью двойного резонанса, однако, возможно провести отнесение всех сигналов. Сначала облучаем сигнал при δ 6,7 (рис. IX. 7, *а*). Этот сигнал в соответствии с его структурой и интенсивностью следует отнести к протонам H^7 и H^8. В ходе эксперимента наблюдаются синглеты при δ 3,81 и 4,61, которые должны быть обусловлены протонами

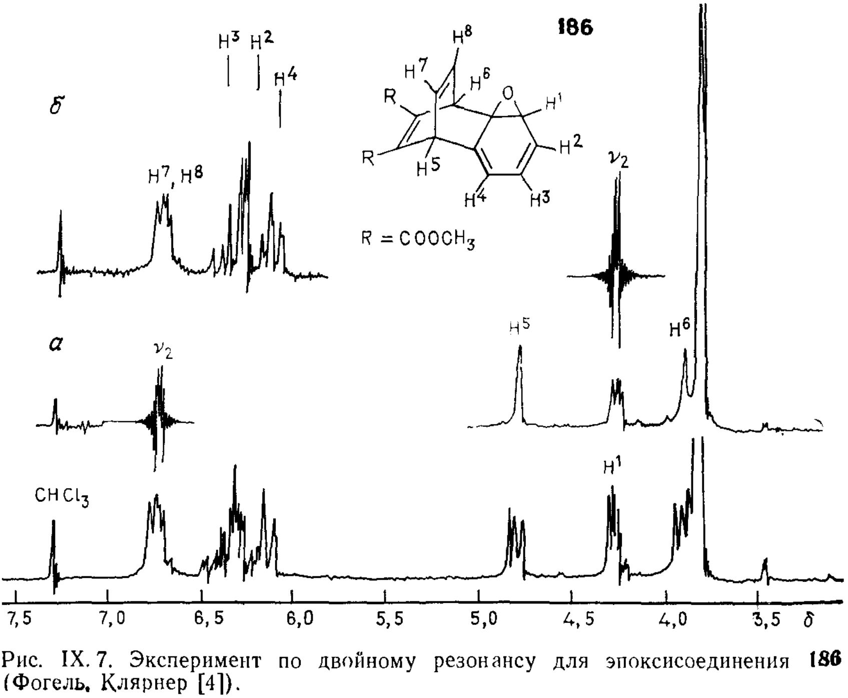


Рис. IX. 7. Эксперимент по двойному резонансу для эпоксисоединения **186** (Фогель, Клярнер [4]).

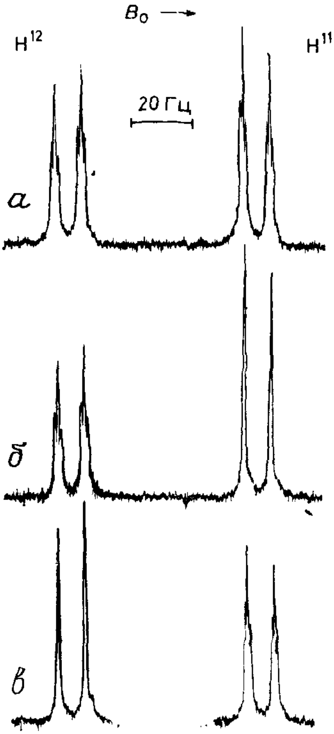


Рис. IX. 8. Эксперименты по двойному резонансу для отнесения мостиковых протонов H^{11} и H^{12} в соединении 187 (Гюнтер и сотр. [5]).

а — обычный спектр; б — спектр двойного резонанса для $\nu_2 = \nu\ (H^2, H^5)$; в — то же, что б, но для $\nu_2 = \nu\ (H^7, H^{10})$.

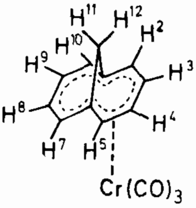
H^6 и H^5. Остающийся дублет дублетов при δ 4,28 возникает вследствие резонанса протона H^1; в этой области присутствуют, кроме того, два синглета эфирных метильных групп.

В другом эксперименте (рис. IX. 7, б) облучение сигнала при δ 4,3 приводит к наблюдению в олефиновой области системы ABX для протонов H^2—H^4, анализ которой позволяет провести однозначное отнесение. Сигнал в самом сильном поле изменяется лишь незначительно по сравнению с невозмущенным спектром. Наблюдаемое сужение сигнала может быть обусловлено устранением малой константы дальнего спин-спинового взаимодействия. Следовательно, этот сигнал должен возникать вследствие резонанса H^4. Протоны H^2 и H^3 проявляются в этом спектре двойного резонанса как дублет дублетов, в котором протон в более слабом поле имеет большую константу спин-спинового взаимодействия. Из количественных оценок следует, что $\delta_2 = 6{,}28$; $\delta_3 = 6{,}39$ и $\delta_4 = 6{,}14$ м. д.

Важно отметить, что отнесение сигналов ЯМР с помощью экспериментов по двойному резонансу в большинстве случаев не может быть осуществлено в абсолютном смысле. С помощью этих экспериментов можно только определить, какой

протон или какая группа протонов связаны с облучаемым ядром. Только рассмотрение эмпирических соотношений между стереохимией и величинами констант спин-спинового взаимодействия позволяет принять окончательное решение относительно того, какое положение занимает рассматриваемый протон в предлагаемой структуре. Следующий пример позволяет это продемонстрировать.

В спектре хромтрикарбонильного комплекса 1,6-метано[10]аннулена (187, рис. IX. 8) сигналы мостиковых протонов H^{11} и H^{12} проявляются как система АВ, линии которой расщеплены в триплеты, вследствие наличия константы спин-спинового взаимодействия ^4J с протонами H^2 и H^5, а также H^7 и H^{10} соответственно. С помощью экспериментов по двойному резонансу можно установить связь между протонами H^2 и H^5 и В-частью, с одной стороны, и протонами H^7 и H^{10} и А-частью — с другой. Однако вывод о том, что протон H^{11} дает резонанс в более сильном поле, можно сделать, только руководствуясь тем правилом, что вследствие W-расположения сигма-связей константа $^1J_{анти}$ должна быть больше, чем $^4J_{син}$ в этой системе.



187

В дополнение к применению метода двойного резонанса для упрощения спектров и отнесения резонансных частот очень важно отметить, что посредством этих экспериментов можно определить резонансные частоты ядер даже в тех случаях, когда их сигналы невозможно идентифицировать из-за их наложения на сигналы поглощения других ядер. Например, если наблюдают в олефиновой области А-часть системы АХ, Х-часть которой замаскирована мультиплетом, обусловленным поглощением метиленовых протонов различного типа, то селективное облучение области поглощения CH_2-групп полем B_2 позволяет определить разность частот $\nu_A - \nu_X$, а отсюда и химический сдвиг H_X. Следует, однако, подчеркнуть, что в случае, когда амплитуда поля B_2 велика, а разность частот мала, этот метод может давать ошибочные результаты, поскольку в соответствии со строгой теорией двойного резонанса для ядер А выполняется следующее соотношение:

$$\nu'_A = \nu_A + \frac{\gamma^2 B_2^2}{8\pi^2(\nu_A - \nu_2)} \approx \nu_A + \frac{\gamma^2 B_2^2}{8\pi^2(\nu_A - \nu_X)} \qquad (IX.2)$$

Разность частот $\nu_A - \nu'_A$ называют *сдвигом Блоха — Зигерта*. Аналогично этому при оптимальной частоте развязки уравнение $\nu_2 = \nu_X$ справедливо только при выполнении условия $\nu_A - \nu_X \gg J_{AX}$. В противном случае в экспериментах с частот-

ной развязкой необходимо вводить поправочный член, определяемый по уравнению

$$\nu_2' = \nu_X + \frac{\gamma^2 B_2^2}{4\pi^2(\nu_A - \nu_X)} \qquad \text{(IX. 3)}$$

Его величина возрастает по мере уменьшения разности $\nu_A - \nu_X$. Подобным образом в режиме полевой развертки $\Delta\nu' = \nu_A' - \nu_2'$.

2.2. Спин-тиклинг и селективный двойной резонанс

Для достижения желаемого эффекта развязки в рассмотренных выше экспериментах необходимо использовать поля B_2 с относительно большой амплитудой. При *слабых* полях B_2 (порядка величины, определяемой соотношением $B_2 \approx \Delta$, где Δ — полуширина спектральной линии) наблюдаются другие эффекты. Облучение полем B_2 на частоте какого-то определенного

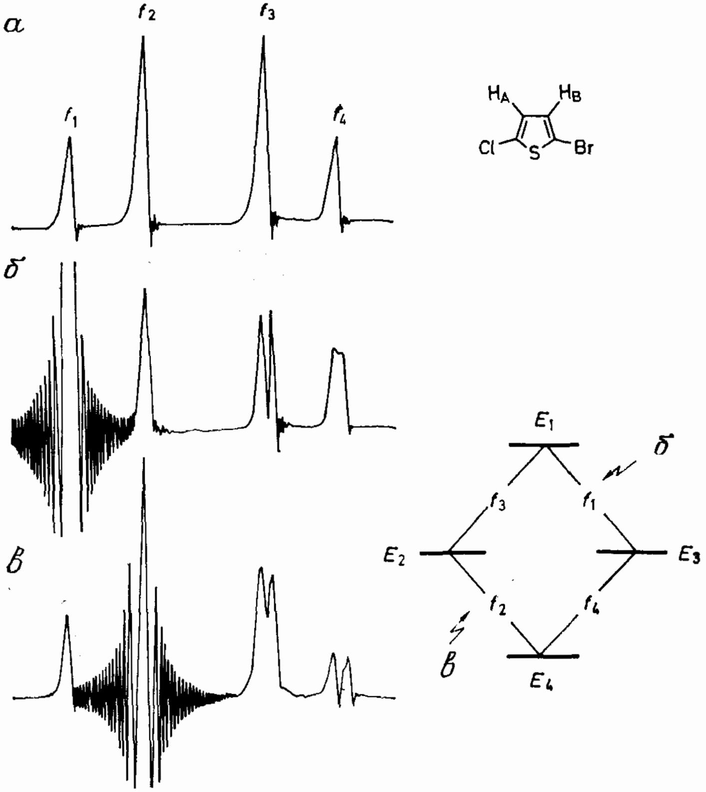
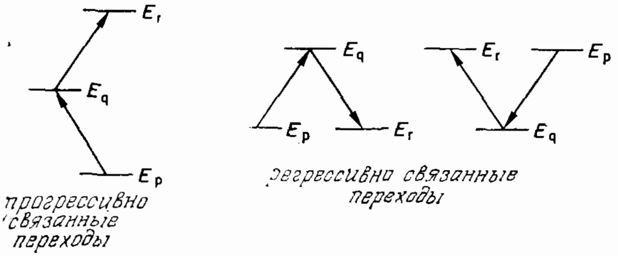


Рис. IX. 9. Эксперименты по спин-тиклингу в системе AB 2-бром-5-хлортиофена (Гоффман, Форзен [6]).

резонансного сигнала эквивалентно в действительности облучению соответствующего перехода на энергетической диаграмме. Как показывает теория, это приводит к расщеплению в спектре каждой линии, которая имеет общий энергетический уровень с возмущаемым переходом. Поэтому для случая AB облучение линии f_1 должно приводить к расщеплению линий f_3 и f_4, в то время как линия f_2 будет оставаться неизменной. Это и наблюдается в действительности (рис. IX. 9).

Правдоподобное объяснение этого явления — известного как эксперимент по *спин-тиклингу* * — состоит в том, что в результате возмущения состояния E_1 и E_3 спиновой системы смешиваются: при этом становятся возможными два перехода. Новый переход практически соответствует ранее запрещенному двухквантовому переходу $E_4 \to E_1$. Очевидно, что в таком эксперименте должна проявляться связь между энергетическими переходами. Мы будем различать *прогрессивно* связанные переходы, в которых три собственных значения энергии изменяются в одном направлении (например, f_2 и f_3), и *регрессивно* связанные переходы, в которых собственное значение энергии промежуточного состояния больше или меньше энергии начального и конечного состояний (например, f_2, f_4 или f_1, f_3). Начальное и конечное состояния прогрессивно связанной пары линий различаются по значению полного спина на две единицы: $\Delta m_T = 2$. Для регрессивно связанной пары $\Delta m_T = 0$.



Экспериментально обнаружено, что регрессивно связанные переходы расщепляются в виде острых линий (они *разрешены*), тогда как для прогрессивно связанных переходов расщепление выражено гораздо менее отчетливо (рис. IX. 9). Таким образом, спин-тиклинг представляет собой изящный метод изучения энергетической диаграммы на основании экспериментального спектра. Он оказывает поэтому существенную помощь при анализе спектра и в особенности полезен для определения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия в системах, содержащих более двух ядер.

* От английского слова tickling, означающего буквально «прощупывание», а в данном случае — прямое зондирование спиновой диаграммы. — *Прим. перев.*

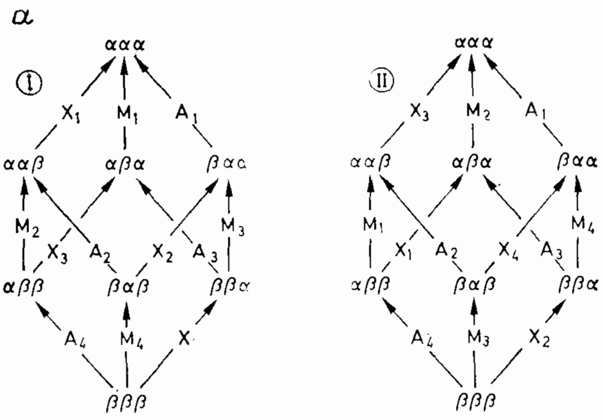
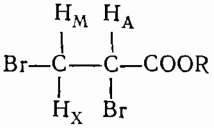


Рис. IX. 10, *а*.

Диаграмма энергетических уровней для системы AMX при $\nu_A > \nu_M > \nu_X$ и $|J_{AM}| > |J_{MX}| > |J_{AX}|$ и знаковой комбинации +++ (схема I) и +—+ (схема II) для констант спин-спинового взаимодействия.

В качестве примера рассмотрим спектр 2,3-дибромпропионовой кислоты (188). Это случай системы AMX, которая для двух различных комбинаций знаков описывается энергетическими диаграммами, показанными на рис. IX. 10, *а*.



188

В соответствии с правилами для спектров первого порядка 12 переходов описываются диаграммой I (см. рис. IX. 10, *а*), если предположить, что все константы спин-спинового взаимодействия имеют одинаковый знак и если принять, что $\nu_A > \nu_M > \nu_X$ и $J_{AM} > J_{MX} > J_{AX} > 0$. Если же J_{MX} имеет противоположный (отрицательный) знак относительно J_{AM} и J_{AX}, то следует использовать диаграмму II. Последняя диаграмма отличается от диаграммы I тем, что линии M_1 и M_2, M_3 и M_4, X_1 и X_3, X_2 и X_4 на этих двух схемах меняются местами. Экспериментальный спектр приведен на рис. IX. 10, *б*, и переходы перенумерованы от *1* до *12*. Теперь если в эксперименте по двойному резонансу систему облучить полем B_2 по линии A_1, то, согласно диаграмме I, линии M_3 и X_2 — т. е. линии *7* и *10* — должны быть расщеплены прогрессивно, а линии M_1 и X_1 — т. е. линии *5* и *9* — должны быть расщеплены регрессивно. С другой стороны, если справедлива диаграмма II, то тот же эксперимент должен привести к прогрессивному и регрессивному

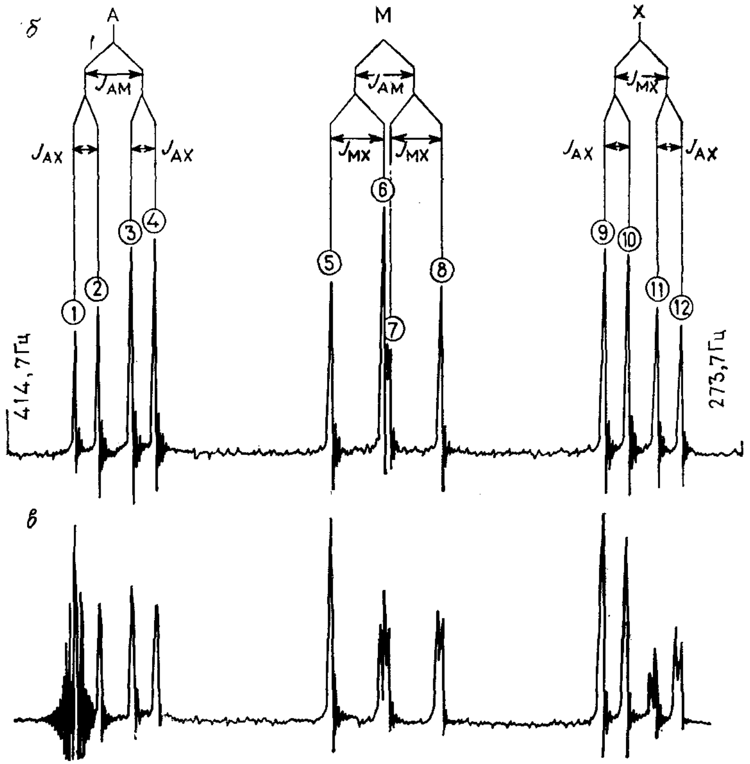


Рис. IX. 10., *б*, *в*.

б — спектр протонного резонанса 2,3-дибромпропионовой кислоты (188); *в* — эксперимент по спин-тиклингу.

расщеплениям линий M_4 и X_4 (*8* и *12*) и M_2 и X_3 (*6* и *11*) соответственно. Как показывает экспериментальный спектр (рис. IX. 10, *в*), наблюдается последний случай. Таким образом, J_{MX} имеет отрицательный знак относительно J_{AM} и J_{AX}; поскольку все другие возможные комбинации знаков можно, таким образом, экспериментально исключить, полученный результат находится в согласии с известными данными об относительных знаках геминальных констант спин-спинового взаимодействия (см. гл. IV). Следует еще раз подчеркнуть, что можно определить экспериментально только *относительные* знаки параметров взаимодействия. Поэтому без дополнительной информации о том, что вицинальные константы спин-спинового взаимодействия положительны, нельзя исключить комбинацию (—, +, —) для знаков констант J_{AM}, J_{MX} и J_{AX}. В рассмотренном случае истинные величины констант спин-спинового взаимодействия в 188 составляют $J_{AM} = 10{,}9$, $J_{MX} = -9{,}9$ и $J_{AX} = 4{,}6$ Гц.

Метод спин-тиклинга имеет также большое значение при отнесении сигналов в системах AA′XX′ и AA′BB′. Так, например, можно различить симметричный и несимметричный аb-подспектры в системе AA′XX′, если обучить любую из вырожденных пар a′, k′ или b′, l′ в X-части. Если обратиться к диаграмме энергетических уровней, приведенной на рис. V. 19, то можно видеть, что должны расщепляться линии *h* и *j* или *g* и *i* соответственно, тогда как линии антисимметричного квартета (*c*, *d*, *e* и *f*) должны остаться неизменными.

Если задаться целью определить только, для каких линий тиклинг-эксперимент должен привести к расщеплению, без определения того, как связаны переходы между собой, то необходимо рассмотреть только простую спиновую диаграмму. Для случаев I и II получается тогда следующая таблица:

Диаграмма	Ядро	A_1	A_2	A_3	A_4	M_1	M_2	M_3	M_4	X_1	X_2	X_3	X
I	A	—	—	—	—	α	α	β	β	α	β	α	β
	M	α	α	β	β	—	—	—	—	α	α	β	β
	X	α	β	α	β	α	β	α	β	—	—	—	—
II	A	—	—	—	—	α	α	β	β	α	β	α	β
	M	α	α	β	β	—	—	—	—	β	β	α	α
	X	α	β	α	β	β	α	β	α	—	—	—	—

Здесь каждый резонансный сигнал в экспериментальном спектре характеризуется спиновыми состояниями соседних ядер. Условно линии при более высокой частоте присваивается символ α, если рассматриваемое спин-спиновое взаимодействие положительно, и β, если оно отрицательно. Если возмущается какой-то заданный переход, то затрагиваются все линии, которые характеризуются теми же спиновыми состояниями. В рассматриваемом нами случае мы должны, следовательно, ожидать, что возмущение линии A_1 окажет влияние на линии M_1, M_3, X_1, X_2 при положительном знаке J_{MX} (схема I) и на M_2, M_4, X_3 и X_4 при отрицательном знаке J_{MX} (схема II).

Эксперименты по спин-тиклингу могут быть использованы также для обнаружения «скрытых линий», которые замаскированы другими сигналами в спектре. Так, можно наблюдать A-часть системы AX и в то же время облучать полем B_2 ту часть в спектре, в которой предполагается присутствие X-части. Ступенчатое изменение ν_2 приводит тогда к идентификации линий ядра X, так как в случае $\nu_2 = X_1$ или $\nu_2 = X_2$ будет происходить расщепление линий A. Задачи такого рода могут быть решены еще более изящно с помощью метода ИНДОР (см. разд. II. 5).

Наконец, для полноты обсуждения мы хотели бы упомянуть о том, что определение относительных знаков констант

г

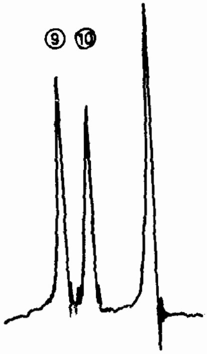


Рис. IX. 10, *г*.
Селективный двойной резонанс в спектре 2,3-дибромпропионовой кислоты (188).

спин-спинового взаимодействия возможно также методом селективного двойного резонанса, в котором облучение производится более чем по одной линии. Рассмотрение диаграммы энергетических уровней на рис. IX. 10, *а* показывает, что линии A_1, A_2, X_3 и X_4 в соответствии со схемой II образуют систему из четырех близко расположенных переходов, как в случае двухспиновой системы типа AX. Поэтому, если облучить линии A_1 и A_2 вторым полем, амплитуда которого будет удовлетворять соотношению $\gamma B_2 = 2(A_1 - A_2)$, то линии X_3 и X_4 будут сливаться в синглет, как это показано на рис. IX. 10, *г*.

Эксперимент может также быть описан с помощью спиновой диаграммы II. Вторым ВЧ-полем с частотой $\nu_2 = (A_1 - A_2)/2$ мы затрагиваем все молекулы, в которых ядро *M* находится в состоянии α. Линии X_3 и X_4 обусловлены поглощением этих же молекул. Как при обычном двойном резонансе для этих молекул исчезает константа J_{AX}. На практике эксперименты этого типа по селективному двойному резонансу имеют тот *недостаток*, что необходимо использовать гораздо большие амплитуды поля B_2 по сравнению с экспериментами по спинтиклингу.

2.3. Применение методов двойного резонанса для определения констант скоростей реакций

При наличии процесса химического обмена типа $A \rightleftarrows B$ константа скорости *k* в области медленного обмена может быть определена с помощью экспериментов по двойному резонансу, если наблюдаются раздельные резонансные сигналы при ν_A и ν_B, как это было детально обсуждено в предыдущей главе. Облучение по ν_A вторым радиочастотным полем приводит к возмущению спинового распределения ядер A. Это возмущение по реакции $A \rightarrow B$ передается на резонансный сигнал с частотой ν_B, если время продольной релаксации T_{1A} не слишком мало по сравнению со временем реакции.

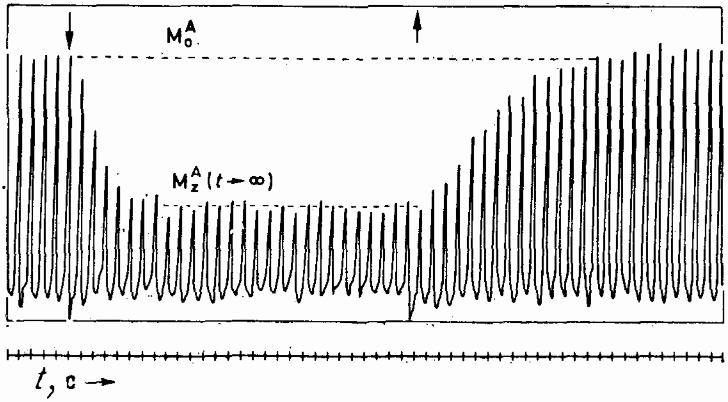
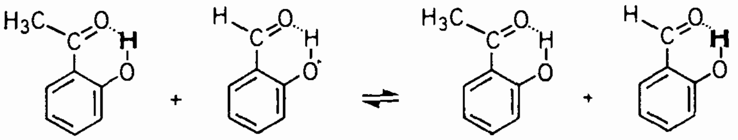


Рис. IX. 11. Изменение интенсивности сигнала гидроксильного протона 2-гидроксиацетофенона (**189**) как функция времени после включения и выключения поля B_2 с частотой ОН-резонанса салицилового альдегида (**190**) (Форзен, Гоффман [7]).

Результат такого эксперимента показан на рис. IX. 11 для резонанса ОН-группы 2-гидроксиацетофенона (**189**) в присутствии салицилового альдегида (**190**), с которым он обменивается гидроксильным протоном. Если в какой-то момент вре-



189 **190**

мени включить (↓) поле B_2 на частоте ν_{OH} (**190**), то интенсивность сигнала ν_{OH} (**189**) начинает экспоненциально уменьшаться до тех пор, пока намагниченность не достигнет нового равновесного значения $M_z^A(t \to \infty)$, где t (в секундах) есть время воздействия поля B_2. Выключение возмущающего поля (↑) приводит — также экспоненциально — к восстановлению исходной равновесной намагниченности M_0^A.

Теоретическое рассмотрение этого явления дает следующие результаты: время жизни τ_{1A} спинового состояния в положении А зависит от времени продольной релаксации T_{1A} в этом положении и константы скорости k_A. Мы можем поэтому записать

$$1/\tau_{1A} = 1/T_{1A} + 1/\tau_A \qquad \text{(IX. 4)}$$

Для нового значения равновесной намагниченности справедливо уравнение

$$M_z^A(t \to \infty) = M_0^A(\tau_{1A}/T_{1A}) \qquad \text{(IX. 5)}$$

в то время как ранее величина $M_z^A(t)$ выражалась в виде (вывод опускаем)

$$M_z^A(t) = M_0^A\left[C\exp\left(-t/\tau_{1A}\right) + \tau_{1A}/T_{1A}\right] \qquad \text{(IX. 6)}$$

С учетом уравнения (IX. 5) это дает

$$M_z^A(t) = M_0^A\left[C\exp\left(-t/\tau_{1A}\right)\right] + M_z^A(t\to\infty) \qquad \text{(IX. 7)}$$

и $$M_z^A(t) - M_z^A(t\to\infty) = M_0^A C\exp\left(-t/\tau_{1A}\right) \qquad \text{(IX. 8)}$$

или $$\ln\left[M_z^A(t) - M_z^A(t\to\infty)\right] = -t/\tau_{1A} + \text{const} \qquad \text{(IX. 9)}$$

Поэтому, если построить график наблюдаемой величины $\ln\left[M_z^A(t) - M_z^A(t\to\infty)\right]$ в зависимости от времени t, то можно получить значение τ_{1A} из наклона прямой, и по уравнениям (IX. 5) и (IX. 4) искомую величину τ_A, поскольку отношение $M_z^A(t\to\infty)/M_z^A$ можно определить экспериментально (см. рис. IX. 11). Аналогично поступают и при определении τ_B (если два состояния A и B имеют неравные населенности), облучая сигнал в состоянии A.

Описанная выше методика двойного резонанса представляет собой полезное расширение применения ЯМР-спектроскопии для измерения констант скоростей. Она применима к области медленного обмена, где форма линии спектра нечувствительна к изучаемому динамическому процессу. Она также представляет собой изящный метод идентификации обменивающихся ядер, или качественного анализа динамического поведения молекулы. Например, эта методика была с успехом применена для обнаружения конформационной нежесткости [18] аннулена при комнатной температуре. Облучение сигнала «внутренних» протонов приводит к четкому уменьшению интенсивности сигнала «внешних» протонов (разд. 2.3 гл. VIII) вследствие протекания процесса химического обмена между этими двумя положениями.

2.4. Эффект Оверхаузера

В понятие *эффект Оверхаузера* включают обычно три различных явления. Каждое из них связано с изменением интенсивности резонансных сигналов в экспериментах по двойному резонансу. Однако наблюдаемый эффект может быть обусловлен несколькими различными механизмами.

В случае истинного эффекта Оверхаузера для системы, состоящей из ядерного спина I и электронного спина S, наблюдается увеличение интенсивности сигнала ядерного резонанса, если одновременно насыщают электронный резонанс ВЧ-полем с частотой ν_S. Этот эксперимент может быть выполнен при ис-

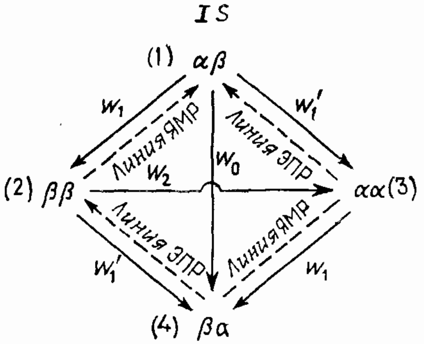


Рис. IX. 12. Диаграмма Соломона для двухспиновой системы IS, состоящей из ядерного и электронного спинов.

пользовании парамагнитного раствора натрия в жидком аммиаке, для которого наблюдают протонный резонанс в условиях насыщения электронного резонанса.

Изменение интенсивностей линий ядерного резонанса, которое возникает в результате этого эксперимента, можно понять, если обратиться к рассмотрению *диаграммы Соломона*, приведенной на рис. IX. 12. На нем представлены собственные состояния двухспиновой системы IS в магнитном поле. Всего существуют четыре состояния с различной энергией, и их расположение определяется знаками ядерного и электронного спинов. Переходы ядра или электрона могут быть индуцированы ВЧ-полем с частотой ν_I или ν_S соответственно. Рассмотрим вероятность W тех релаксационных переходов, которые ответственны за поддержание больцмановского распределения. Пусть величины W_1 и W_1' соответствуют вероятности продольной релаксации ядерного и электронного спинов соответственно. Кроме того, имеются также определенные вероятности переходов W_2 и W_0, в которых ядерный и электронный спины переворачиваются одновременно. W_2 и W_0 имеют заметный вклад только тогда, когда имеется спин-спиновое взаимодействие между спинами I и S. Если насыщается электронный резонанс, т. е. переходы (3)→(1) и (4)→(2), ВЧ-полем B_1 с частотой ν_S, то больцмановское распределение между состояниями (3) и (1), а также (4) и (2) нарушается, т. е. населенности состояний (1) и (2) становятся слишком высокими, а населенности состояний (3) и (4) — низкими. Это возмущение может быть компенсировано увеличением числа релаксационных переходов, т. е. увеличением W_0, так как при этом будет уменьшаться населенность состояния (1), а населенность состояния (4) будет возрастать. Для ядерного резонанса, т. е. для переходов (4)→(3) и (2)→→(1), это приведет к увеличению интенсивности сигнала поглощения, поскольку суммарный эффект процесса заключается в дополнительном повышении населенности состояния (2) и понижении населенности состояния (3), так как спины переносятся

по маршруту (3)→(1)→(4)→(2). Результатом является *поляризация* распределения ядерных спинов, и этот эффект известен под названием *динамическая ядерная поляризация.*

Для предыдущего случая важно, чтобы выполнялось соотношение $W_0 > W_2$. Таким образом, опрокидывание спина электрона возможно лишь при одновременном изменении спиновой ориентации ядра в противоположном направлении. В этом случае релаксация протекает преимущественно через зависящее от времени *скалярное* спин-спиновое взаимодействие. В упомянутом выше растворе натрия в жидком аммиаке неспаренные электроны сольватированы молекулами аммиака. Быстрый обмен этих молекул между сольватными оболочками различных парамагнитных центров приводит к тому, что протон-электронное взаимодействие исчезает, однако оно сохраняет свою эффективность как механизм релаксации.

Рассмотрим еще раз эксперимент, который только что был описан, однако на этот раз обратим внимание на велнчины энергий, обменивающихся с решеткой в релаксационном процессе. Для любой квантовомеханической системы, которая характеризуется двумя уровнями энергии E_p и E_q, равновесие устанавливается таким образом, чтобы число переходов $E_p \to E_q$ было равно числу переходов $E_q \to E_p$. Отсюда следует, что для собственных состояний (1) и (4) спиновой системы выполняется уравнение

$$N_\alpha n_\beta W_{\alpha\beta\to\beta\alpha} = N_\beta n_\alpha W_{\beta\alpha\to\alpha\beta}$$

где N_α и N_β и n_α и n_β означают населенности для ядер и электронов соответственно, $W_{\alpha\beta\to\beta\alpha}$ и $W_{\beta\alpha\to\alpha\beta}$ обозначают вероятности переходов. Согласно закону Больцмана, имеем

$$\frac{N_\alpha n_\beta}{N_\beta n_\alpha} = \frac{W_{\beta\alpha\to\alpha\beta}}{W_{\alpha\beta\to\beta\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left[-h(\nu_S+\nu_I)/kT\right] \quad (IX.10)$$

Теперь, если электронный резонанс насыщается, тогда $n_\alpha = n_\beta$ и

$$N_\alpha/N_\beta = \exp\left[-h(\nu_S+\nu_I)/kT\right] \quad (IX.11)$$

Поскольку $h\nu_S \gg h\nu_I$, распределение ядерных спинов, которое обычно подчиняется выражению

$$N_\alpha/N_\beta = \exp(-h\nu_I/kT) \quad (IX.12)$$

теперь характеризуется гораздо большей разностью энергий $h\nu_S$.

Если мы применим эту цепочку рассуждений к спиновой системе, которая состоит из двух ядерных спинов, мы придем к так называемому *ядерному эффекту Оверхаузера* (ЯЭО). В этом случае диаграмму Соломона следует заменить, поскольку теперь оба спина имеют одинаковый знак и последователь

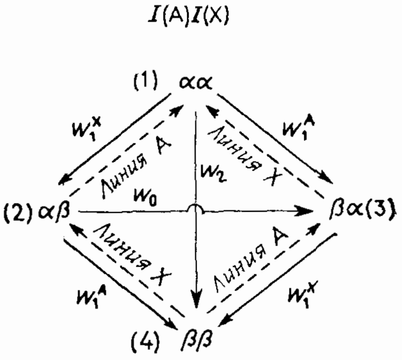


Рис. IX. 13. Диаграмма Соломона для двухспиновой системы *II*, состоящей из двух ядерных спинов.

ность состояний изменяется. Итак, если облучается резонанс одного ядра, например ядра X на рис. IX. 13, то произойдет увеличение интенсивности резонанса ядра A, если $W_0 \ll W_2$. Это условие выполняется во всех случаях, когда за релаксацию ответственно зависящее от времени *диполь-дипольное взаимодействие*. Мы уже обсуждали это в разд. 3.1 гл. VII при рассмотрении механизма продольной релаксации.

Количественное описание этого явления приводит к так называемому *уравнению Соломона*, которое дает выражение для увеличения *z*-намагниченности ядра A, M_z^A (относительно равновесной намагниченности M_0^A) за счет второго поля с частотой ν_X:

$$\frac{M_z^A}{M_0^A} = 1 + \frac{W_2 - W_0}{2W_1^A + W_2 + W_0} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_A} \qquad \text{(IX. 13)}$$

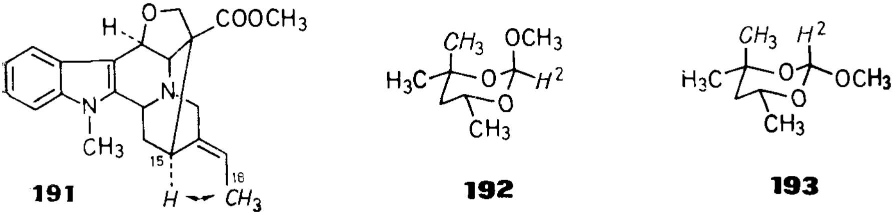
Если между ядрами существует чистое диполь-дипольное взаимодействие, то W_2, W_1 и W_0 находятся в соотношении 1:(1/4):(1/6) и при $\gamma_A = \gamma_X$ максимальное усиление сигнала составит 50 %. Это должно иметь место, если спиновая система состоит из двух протонов. Для спиновой системы типа ^1H — ^{13}C эффект в четыре раза больше (200 %), поскольку $\gamma_H/\gamma_C = 4$.

Для рассмотрения ядерного эффекта Оверхаузера далее важно отметить, что вклад диполь-дипольных взаимодействий во время продольной релаксации двух ядер, разделенных расстоянием *r*, пропорционален $1/r^6$. Таким образом, ядерный эффект Оверхаузера может наблюдаться только тогда, когда рассматриваемые ядра находятся в относительно тесной пространственной близости, так как только в этом случае диполь-дипольное взаимодействие действительно дает существенный вклад в механизм релаксации.

Такая корреляция делает ЯЭО полезным средством при структурных определениях, когда необходимо решить, какое из двух ядер, A или B, отделено меньшим расстоянием от третьего

ядра в пределах одной и той же молекулы. Задачи этого типа встречаются в случае *цис*, *транс*-изомерии двойной связи и в конформационном анализе алициклических соединений. Экспериментально поступают следующим образом: облучают один из двух рассматриваемых сигналов, в нашем случае ν_A или ν_B, вторым полем и одновременно наблюдают изменение интенсивности резонанса ядра C, используя интегратор. Ядро, облучение которого приводит к большему увеличению интенсивности резонансного сигнала ядра C, отделено от C меньшм расстоянием.

Посредством эксперимнтов по ядерному эффекту Оверхаузера оказалось возможным однозначно отнести сигналы метильных групп в диметилформамиде (см. разд. 1 гл. VIII и рис. 3 во введении). Только когда облучают метильный сигнал в более слабом поле, наблюдают увеличение интенсивности сигнала формильного протона. Таким образом, этот сигнал следует отнести к метильной группе, находящейся в *транс*-положении к карбонильной группе. Другие примеры: установление конфигурации оксилиденовой боковой цепи в алкалоиде дегидровоахалотине (**191**) и выяснение вопроса о том, существует ли 2-метокси-4,4,6-триметил-1,3-диоксан в *цис*- или *транс*-форме (**192** или **193** соответственно). В случае **191** наблюдали возрастание (на 26 %) интенсивности сигнала протона H^{15} при облучении метильной группы при C^{18}. В случае диоксанов облучение одной из метильных групп в положении 4 в **193** приводит к 12 %-ному увеличению интенсивности сигнала протона H^2, тогда как в случае **192** подобного эффекта не наблюдается



191 **192** **193**

Следует понимать, что внутримолекулярный эффект Оверхаузера снимается в результате любых воздействий, которые приводят к появлению механизмов релаксации, отличных от *внутримолекулярного* диполь-дипольного взаимодействия. В частности, следует свести к минимуму *межмолекулярные* диполь-дипольные взаимодействия. Поэтому растворы образцов должны быть освобождены от кислорода и по возможности обезгажены, используемые растворители должны иметь лишь небольшое число магнитных ядер, например CS_2 или CCl_4. Кроме того, концентрация исследуемого соединения не должна быть слишком высокой.

Вообще изменение интенсивности индивидуальных линий в спиновой системе, которое наблюдается в экспериментах по двойному резонансу, называют *обобщенным эффектом Оверхаузера*. В данном случае второе очень слабое поле B_2 возмущает только населенности тех энергетических уровней, которые связаны с облучаемой линией. Для проявления этого эффекта должно выполняться условие $\gamma^2 B^2 T_1 T_2 \approx 1$. Обобщенный эффект Оверхаузера нашел широкое и успешное применение в ИНДОР-спектроскопии.

2.5. ИНДОР-спектроскопия и осцилляции Торри

Метод ИНДОР * (межъядерный двойной резонанс) представляет собой интересную разновидность метода двойного резонанса, которая может быть с успехом применена как к гомоядерным, так и к гетероядерным спиновым системам.

Физическую основу метода ИНДОР составляет обобщенный эффект Оверхаузера, обсуждавшийся выше, в котором распределение Больцмана для какого-либо определенного перехода в спиновой системе нарушается под воздействием второго поля B_2, и это проявляется как изменение интенсивности прогрессивно и регрессивно связанных линий. Эти изменения записываются с помощью регистрирующего поля B_1.

Экспериментально поступают следующим образом: записывают интенсивности, например линии A в системе AMX, используя слабое поле B_1, таким образом, чтобы не было насыщения. Перо самописца устанавливается на вершину захватываемой линии. Спектры ядер M и X сканируются с помощью поля B_2. Каждый раз, когда встречается линия, которая имеет общий уровень с облучаемой линией A, наблюдается увеличение или уменьшение интенсивности линии A вследствие обобщенного эффекта Оверхаузера. Чтобы записать ИНДОР-спектр, самописец и поле B_1, которые обычно синхронизированы друг с другом, следует разъединить. Затем синхронизируют горизонтальное перемещение пера с разверткой частоты поля B_2. Если в качестве примера взять диаграмму I (рис. IX. 10, *а*), где $\nu_A > \nu_M > \nu_X$ и $J_{AM} > J_{MX} > J_{AX} > 0$, то система AMX с захватом по линии A_1 дает ИНДОР-спектр, приведенный на рис. IX. 14, *б*. При этом интенсивность линии A_1 записывается как функция частоты ν_2. Если $\nu_2 = M_1$, то происходит нарушение больцмановского распределения между состояниями $\alpha\beta\alpha$ и $\alpha\alpha\alpha$. Спиновая населенность переносится из $\alpha\beta\alpha$ в $\alpha\alpha\alpha$; этот процесс часто называют «спиновой подкачкой». При этом интенсивность линии A_1 уменьшается, так как теперь состояние

* ИНДОР — (в английской литературе — INDOR) от первых букв английского выражения internuclear double resonance. — *Прим. перев.*

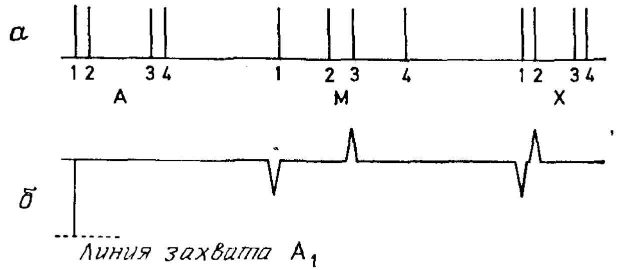


Рис. IX. 14.
а — система АМХ при условии $\nu_A > \nu_M > \nu_X$ и $J_{AM} > J_{MX} > J_{AX} > 0$; *б* — схематический ИНДОР-спектр с захватом по линии A_1.

$\alpha\alpha\alpha$ будет иметь повышенную населенность по сравнению с состоянием $\beta\alpha\alpha$ и, наоборот, «спиновая подкачка» линии M_3 приводит к перенаселенности состояния $\beta\alpha\alpha$ и поэтому к увеличению интенсивности линии A_1. Аналогичное рассуждение справедливо и для линий X_1 и X_2, также связанных с A_1. Таким образом, прогрессивно связанные переходы приводят в ИНДОР-спектре к «линиям поглощения», тогда как регрессивно связанные переходы приводят к «линиям испускания». Для того чтобы избежать возмущения интенсивности линии захвата за счет других, несвязанных переходов, амплитуду поля B_2 следует выбирать не слишком высокой.

На рис. IX. 15 показан ИНДОР-спектр 2,3-дибромпропионовой кислоты (ср. разд. 2.2), где в качестве линий захвата использованы линии A_1 и A_2. Наблюдаемый экспериментально ИНДОР-спектр можно легко интепретировать на основе спиновой диаграммы II (рис. IX. 10, *а*). Если учесть близко расположенные линии **6** и **7** (M_2 и M_3), то интерпретация этого спектра является более простой и ясной, чем в случае эксперимента по спин-тиклингу. Очень важно отметить, кроме того, что в противоположность экспериментам по спин-тиклингу или селективному двойному резонансу точкой наблюдения в методе ИНДОР всегда является линия захвата. Так, например, линии М и X могут быть перекрыты линиями других ядер, не принадлежащими к той же спиновой системе; тем не менее их частоты легко могут быть определены с использованием метода ИНДОР. В этом случае не следует записывать поглощение в области ядер А для каждого выбранного значения ν_2, как в экспериментах по спин-тиклингу, а достаточно локализовать или идентифицировать все переходы, связанные с линией захвата, с помощью одной развертки частоты поля B_2.

Можно упомянуть еще об одном эксперименте по двойному резонансу, представленном на рис. IX. 15, *г*. Отличие между этнм экспериментом и методом ИНДОР (рис. IX. 15, *в*) состоит просто в том, что амплитуда первичного поля B_1 удваивается.

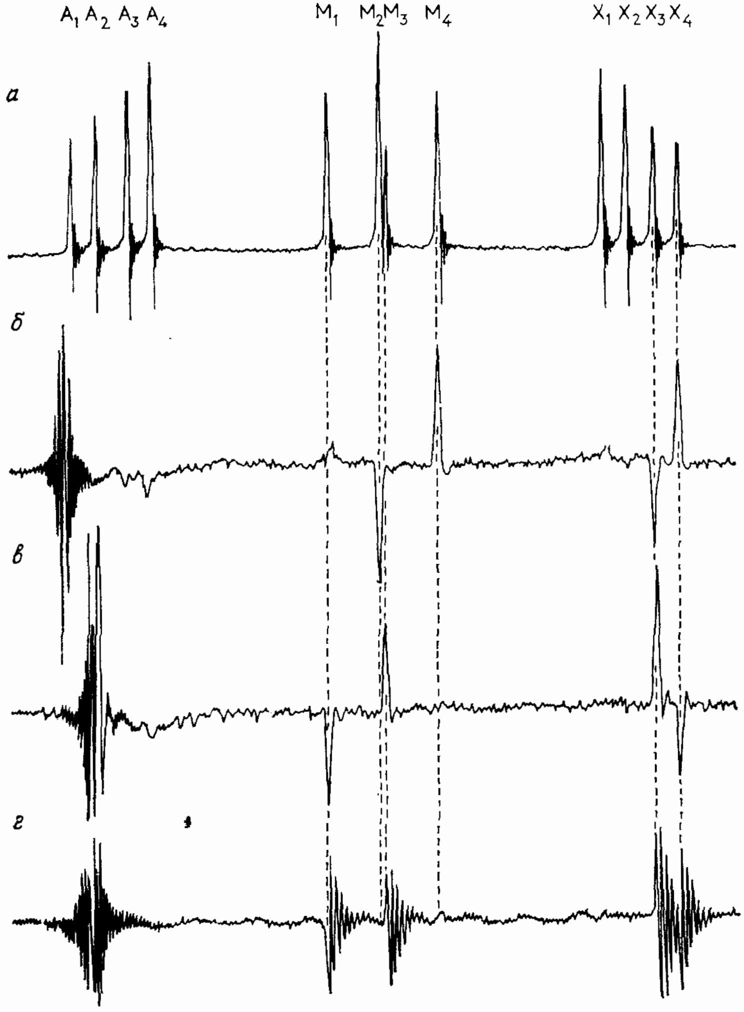


Рис. IX. 15. Спектр ЯМР (*а*), ИНДОР-спектры (*б*, *в*) и осцилляции Торри (*г*) в системе AMX 2,3-дибромпропионовой кислоты (188).

Поэтому переход A_2 насыщается. Облучение с помощью поля B_2 переходов, связанных с A_2, приведет теперь к наблюдению осцилляций, которые называются *осцилляциями Торри* — по имени их первооткрывателя. В зависимости от типа связи между переходами осцилляции начинаются либо с положительного, либо с отрицательного отклонения пера. Этот метод в особенности полезен при детектировании линий слабой интенсивности.

Физическую природу наблюдаемого эффекта легче всего понять в рамках классического описания эксперимента по ЯМР,

как представлено в гл. VII. Для рассматриваемой линии ν_{pq} при условии ее насыщения оба состояния, E_p и E_q, будут равнонаселены. Перенос населенности, осуществляющийся под действием поля B_2, нарушает это равновесие таким образом, что населенности состояний E_p и E_q резко изменяются. Обращаясь к диаграмме энергетических уровней на рис. IX. 10, *а*, легко видеть, что в результате этого населенность прогрессивно связанных состояний изменяется таким образом, что N_p становится больше N_q; для регрессивно связанных переходов наблюдается обратная картина. Итак, в одном случае выполняется условие для поглощения энергии (нижнее состояние более населено), а в другом случае распределение спинов таково, что выполняются условия, необходимые для излучения энергии (верхнее состояние более населено). Поскольку поле включается на частоте ν_{pq}, то будет наблюдаться резонансная линия.

Во вращающейся системе координат вектор намагниченности M, который можно отнести к линии ν_{pq}, медленно вращается в плоскости y',z вокруг B_1 (см. рис. VII. 2,*б*). Это вращение накладывается на быструю прецессию вокруг оси z в лабораторной системе координат в виде *нутации*. Осцилляцию Торри называют поэтому также *переходными нутациями*. Их максимум и минимум соответствует прохождению M через положительное или отрицательное направление оси y'. В первоначальном эксперименте они индуцировались радиочастотным импульсом, включаемым на короткое время вдоль поля B_1 (ср. гл. VII).

2.6. Гетероядерный двойной резонанс

Описанные выше разновидности методик двойного резонанса относились к ядрам одного типа, и поэтому к ним применим термин *гомоядерный двойной резонанс*. Распространение этих методик на различные ядра приводит к *гетероядерному двойному резонансу*, который отличается от гомоядерного метода только тем, что разность частот $\nu_2 - \nu_1$ лежит в мегагерцевом диапазоне. Второе поле B_2 удобнее всего получать от отдельного генератора, например кварцевого синтезатора частот. Подобные эксперименты используются для упрощения спектров, усложненных за счет спин-спинового взаимодействия, такого, как ^1H — ^{19}F или ^1H — ^{31}P. Кроме того, можно устранить уширение линий, обусловленное присутствием ядер ^{14}N (разд. 4 гл. VIII и рис. IX. 16), что облегчает анализ спектров. Для рассмотрения какой-либой данной пары ядер, например ^1H и ^{19}F, была разработана система обозначений, которая позволяет указать, какое ядро наблюдается, а какое облучается. Случай, когда ядра ^{19}F облучаются, а протоны наблюдаются, записывается как $^1H\{^{19}F\}$.

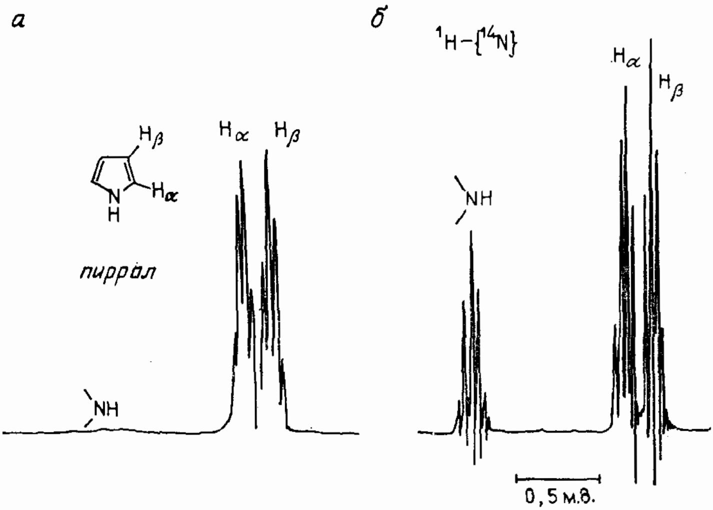


Рис. IX. 16. Спектр ЯМР ^{1}H пиррола [8].
а — без облучения; *б* — с облучением ядер ^{14}N.

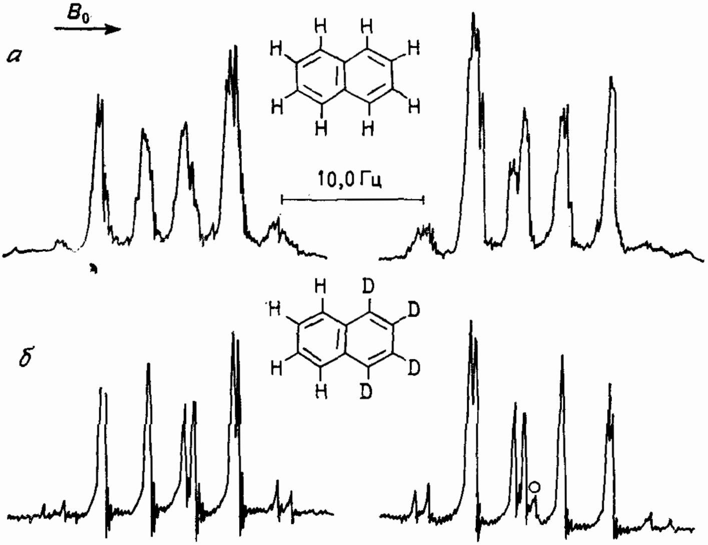


Рис. IX. 17. Спектры ЯМР ^{1}H нафталина (*а*) и 1,2,3,4-тетрадейтеронаф с развязкой от дейтерия (*б*); частота 100 МГц (Павличек, Гюнтер [9]

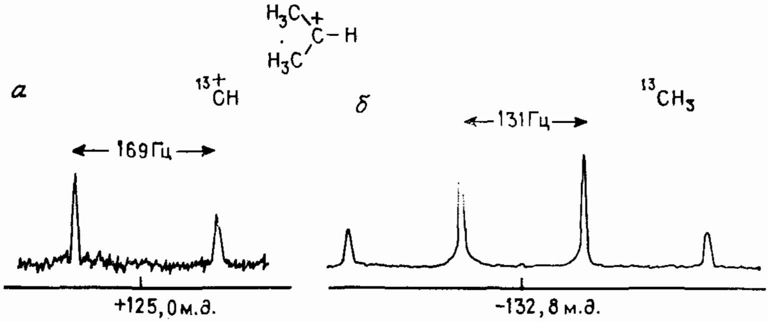


Рис. IX. 18. ^{13}C-ИНДОР-спектр изопропил-катиона.

а — резонанс CH-группы; *б* — резонанс CH_3-группы. Химические сдвиги относительно ^{13}C-резонанса в $^{13}CS_2$. (Ола, Уайт [10]).

Эксперименты по двойному резонансу типа $^1H\{^2H\}$ (или $^1H\{^2D\}$) являются важнейшим средством упрощения спектров протонного магнитного резонанса частично дейтерированных соединений. Так, в гл. VIII (разд. 2.3 гл. VIII и рис. VIII. 9) упоминалось о том, что инверсня цикла в циклогексане наиболее успешно исследуется при использованин циклогексана-d_{11}, если взаимодействне H,D подавляется методом двойного резонанса. Тот же подход используется для точного анализа сложных спнновых систем. Например, восьмиспиновая система в нафталине может быть превращена в систему AA′BB′, если синтезировать 1,2,3,4-тетрадейтеронафталин и провести эксперимент по двойному резонансу $^1H\{^2D\}$ (рис. IX. 17).

В варианте гетероядерного двойного резонанса могут быть также осуществлены эксперименты по спин-тиклингу и эффекту Оверхаузера. С использованием этого метода были определены относительные знаки вицинальной $^1H,^1H$ и прямой $^{13}C,^1H$-констант спин-спннового взаимодействия в 1,2-дихлорэтилене, ^{13}C-изотопомеру которого соответствует спектр типа AMX (разд. 3 гл. VI). Для гетероядерных систем в особенности полезным оказался метод ИНДОР, поскольку он позволяет измерять спектр ЯМР второго ядра на спектрометре протонного магнитного резонанса. Все, что для этого необходимо, — это второй генератор для создания поля B_2 в резонансном диапазоне второго ядра. Исторически гетероядерная ИНДОР-спектроскопия развилась даже ранее, чем были осуществлены гомоядерные ИНДОР-эксперименты. В качестве примера применения этого метода на рис. IX. 18 приведем ИНДОР-^{13}C-спектр изопропил-катиона, который был измерен в среде $SO_2ClF — SbF_5$ при температуре —20 °C с использованием образца с 50 %-ным обогащением по ^{13}C. Квартет метильного углерода был записан при регистрации уровня интенсивности сателлита ^{13}C метильной группы в режиме частотной развертки в области резонанса ядра ^{13}C при 25 МГц.

Аналогичным образом (при использовании соответствующего ^{13}C сателлита в качестве линии захвата) был зарегистрирован дублет для третичного атома углерода.

2.7. Широкополосная развязка

Метод *широкополосной развязки* представляет собой существенное достижение в области гетероядерного двойного резонанса. Ограниченные возможности обычной техники гетероядерной развязки становятся сразу же очевидными, как только возникает необходимость облучения широкой спектральной области. Поскольку амплитуду поля B_2 нельзя увеличивать беспредельно, то его воздействие ограничивается относительно узкими участками спектра. В случае когда диапазон химических сдвигов гетероядра достаточно велик (на десятки миллионных долей), как, например, для ядер ^{19}F, полная развязка невозможна. Наилучшим методом становится тогда широкополосная развязка. В этом случае используются модуляционные методики различного типа для получения эффективной полосы частот, которая простирается на несколько килогерц и охватывает всю спектральную область ядра, от которого необходима развязка. Наи-

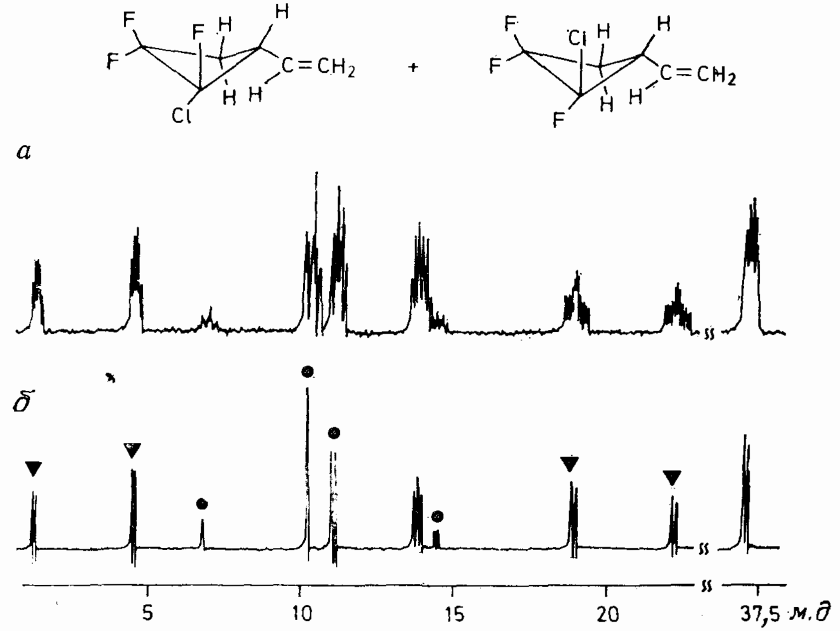


Рис. IX. 19. Спектры ЯМР ^{19}F смеси двух изомеров замещенного циклобутана (Эрнст [11]).

а — нормальный спектр; *б* — спектр с шумовой развязкой от протонов. Спектры «АВ»-типа CF_2-групп в двух изомерах обозначены разными символами.

более известен метод *шумовой развязки*, в котором для получения желаемого эффекта используют генератор шума. Такой же эффект получается и при использовании методики фазовой модуляции. Возможности этого метода иллюстрирует рис. IX. 19 на примере эксперимента $^{19}F\{^1H\}$. В отличие от когерентной развязки этот эксперимент менее чувствителен к точному выбору ω_2, поскольку полоса частот достаточно широка.

В настоящее время широкополосная развязка находит применение в спектроскопии ЯМР ^{13}C в варианте $^{13}C\{^1H\}$, где она используется в повседневной практике. Дополнительным преимуществом этих экспериментов является увеличение интенсивности линий в спектрах ЯМР ^{13}C, которое обусловлено двумя причинами. Во-первых, слияние мультиплетов в синглеты непосредственно улучшает отношение сигнал/шум. Во-вторых, развязка от ^1H сопровождается эффектом Оверхаузера, который для ядер ^{13}C, согласно уравнению (IX. 13), может достигать величины 200 %. Иллюстрацией этому служит рис. X. 6.

2.8. Внерезонансная развязка

Как будет рассмотрено в гл. X, имеется несколько вариантов осуществления гетероядерной развязки типа $^{13}C\{^1H\}$, которые оказываются чрезвычайно полезными для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C. Один из этих вариантов, обсуждаемый ниже, известен как *внерезонансная развязка*. Как показывает само название, это метод частичной развязки, при котором используют сильное ВЧ-поле в области ЯМР ^1H с частотой ν_2, находящейся вблизи, но «вне» облучаемого резонансного сигнала. Важнейшая особенность этого эксперимента состоит в том, что в экспериментах по частичной развязке сохраняются расщепления лиций. Разумеется, эти расщепления меньше, чем константы спин-спинового взаимодействия, но типичная мультиплетная структура некоторых сигналов ^{13}C сохраняется. Этот эффект частичной развязки иллюстрирует рис. IX. 4, где наблюдают уменьшенное расщепление в дублете при смещениях частоты $(\nu_A - \nu_2)$, равных -15 и -10 Гц. В случае ЯМР ^{13}C исчезают все малые константы $^{13}C,^1H$ (геминальные, вицинальные и дальние) и остаются только расщепления, обусловленные большой прямой константой. Вследствие этого сигналы ЯМР ^{13}C в экспериментах с внерезонансной развязкой от ^1H имеют вид мультиплетов первого порядка и могут быть легко распознаны. Для первичного (CH_3), вторичного (CH_2), третичного (CH) и четвертичного атомов углерода наблюдают соответственно квартет, триплет, дублет и синглет. Пример такого спектра приведен на рис. IX 20.

Теоретическое рассмотрение внерезонансной развязки позволяет получить приближенное уравнение, которое связывает оста-

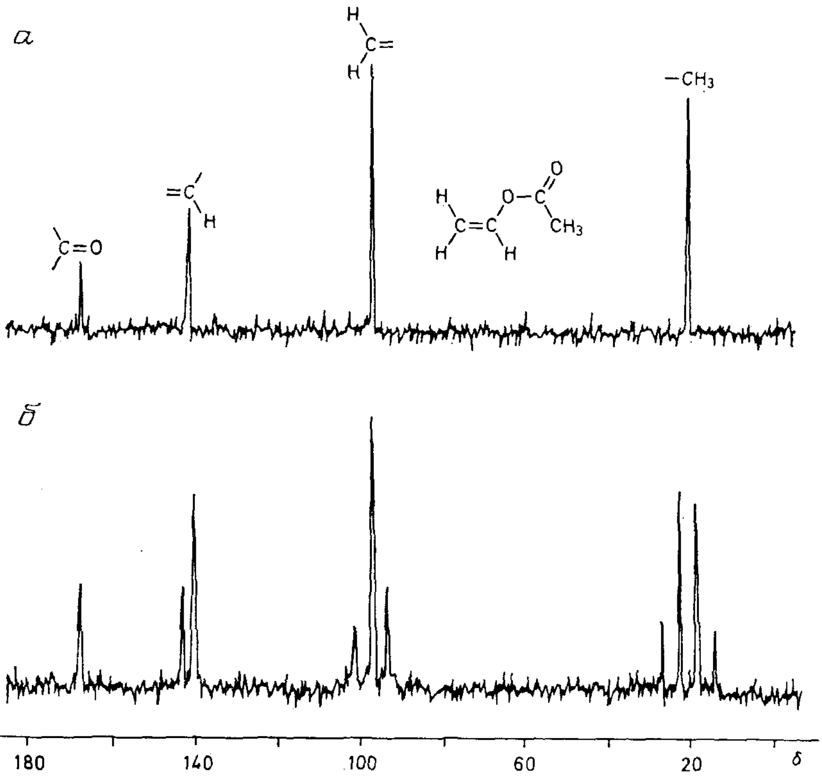


Рис. IX. 20. Спектр ЯМР ^{13}C с внерезонансной развязкой от протонов винилацетата с сигналами карбонильного, метинового, метиленового и метильного углеродов при 167,6, 141,8, 96,8 и 20,2 м. д. соответственно относительно ^{13}C-сигнала ТМС (не показан на рисунке).

а — развязка от ^1H; *б* — внерезонансная развязка от ^1H, смещение частоты 3 кГц.

точное расщепление J_R с расстройкой частоты $\Delta\nu$ и невозмущенной константой спин-спинового взаимодействия J_0:

$$\Delta\nu \simeq \gamma B_2 \cdot J_R \left(J_0^2 - J_R^2\right)^{-1/2} \qquad (IX.14)$$

Это уравнение можно использовать непосредственно для того, чтобы связать спектры ЯМР ^1H и ^{13}C. Мы вернемся к этому вопросу в гл. X. Кроме того, в некоторых экспериментах по внерезонансному облучению проявляются эффекты второго порядка, приводящие к расщеплениям линий, которые не могут быть интерпретированы в рамках теории первого порядка. В этих случаях корректная интерпретация спектра требует проведения более трудоемких расчетов, основанных на полном гамильтониане (IX. 1).

Таблица IX. 1. Обзор видов двойного резонанса, экспериментальных методов и областей применения [12]

а) Виды двойного резонанса для пары ядер A, X

Амплитуда второго ВЧ-поля B_2 в области ядра X, Гц	Влияние на сигнал ядра A	Классификация
$(\gamma/2\pi)\,B_2 \gg nJ_{AX}$ (*n* зависит от типа и числа эквивалентных ядер X)	Уменьшение числа резонансных линий A	Спин-развязка
$(\gamma/2\pi)\,B_2 \approx J_{AX}$	Уменьшение числа резонансных линий при селективном облучении сигнала ядра X	Селективная спин-развязка или двойной резонанс
$(\gamma/2\pi)\,B_2 \approx \frac{1}{T_2} \approx \Delta$	Дополнительное расщепление путем образования подмультиплетов	Спин-тиклинг
$(\gamma/2\pi)^2\,B_2^2\,(T_1T_2)_X \approx 1$	Изменение относительных интенсивностей линий мультиплета	Общий эффект Оверхаузера

б) Метод измерения

1. Изменение поля, «полевая развертка»	$\omega_1 - \omega_2 = \text{const}$, $B_0 + \Delta B$ изменяется, т. е. спектр X сканируется с помощью $\omega_2(B_2)$, ядро A наблюдают посредством $\omega_1(B_1)$
2. Изменение частоты, «частотная развертка ω_1»	$\omega/B_2 = \text{const}$, $\omega_1 \pm \Delta\omega$ — переменная величина; в этом случае облучающая частота фиксирована на линии X, развертка спектра A осуществляется с помощью $\omega_1(B_1)$
3. Изменение частоты, «частотная развертка ω_2» (ИНДОР)	$\omega_1/B_1 = \text{const}$, $\omega_2 \pm \Delta\omega$ — переменная величина; в спектре наблюдается все время одна и та же линия, а возмущающее поле B_2 сканируется по резонансным линиям ядра X.

в) Области применения

Метод	Применение
Широкополосная развязка, гетероядерная	Упрощение и улучшение чувствительности в спектрах слабопоглощающих ядер, например $^{15}N\{^1H\}$, $^{13}C\{^1H\}$
Спин-развязка, гомоядерная и гетероядерная	Установление структуры путем идентификации ядер, связанных спин-спиновым взаимодействием, и упрощение сложных мультиплетов; обнаружение скрытых линий; упрощение спектров многоспиновых систем с целью получения первичного набора параметров для машинного расчета

Продолжение табл. IX.1

Метод	Применение
Селективная спин-развязка	Решение проблем отнесения в сложных и перекрывающихся мультиплетах; определение относительных знаков скалярных констант спин-спинового взаимодействия
Спин-тиклинг	Точное измерение частот скрытых резонансных линий; отнесения в сильносвязанных спиновых системах; идентификация подспектров; определение относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия (ССВ); построение диаграммы энергетических уровней
Ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО) а) Обобщенный ЯЭО (спиновая подкачка)	Точное измерение частот скрытых резонансных линий с помощью ИНДОР-спектроскопии; определение протонных последовательностей; установление структуры; определение относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия; построение диаграммы энергетических уровней, косвенное определение химических сдвигов слабочувствительных ядер, например ^{13}C и ^{15}N, с помощью гетероядерной ИНДОР-спектроскопии
б) Классический межмолекулярный ЯЭО	Исследование релаксационных процессов в жидкостях и газах
в) Внутримолекулярный ЯЭО	Полуколичественное определение межъядерных расстояний; решение стереохимических задач; измерение времен релаксации и молекулярной корреляции; улучшение чувствительности на «слабых» резонансных ядрах, например ^{13}C
г) Переходные явления в экспериментах по двойному резонансу	Изучение кинетики на спин-системах, включенных в химический обмен, определение скоростей обмена и времен спин-решеточной релаксации

Еще один метод развязки, известный под названием *импульсная развязка* * и используемый чаще всего в спектроскопии ЯМР ^{13}C, будет рассмотрен в гл. X.

Заканчивая обсуждение экспериментов по двойному резонансу, приведем обзорную таблицу (табл. IX.1), в которой представлены основные особенности описанных разновидностей двойного резонанса. В эту таблицу включены также методы измерения и области применения.

3. ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР

Даже для самых совершенных спектрометров, доступных в настоящее время, чувствительность спектроскопии ЯМР остается еще сравнительно низкой. Улучшение чувствительно-

* В английской литературе — gated decoupling. — *Прим. перев.*

сти за счет усреднения во времени, в особенности для слабочувствительных ядер, таких, как углерод-13 и азот-15 (см. табл. I. 1), является весьма важной проблемой. Неудивительно поэтому, что спектроскопия ЯМР с фурье-преобразованием (ЯМР-ФП) быстро превратилась в один из важнейших методов в спектроскопии ЯМР. За немногими исключениями (например, ^{1}H, ^{19}F и, возможно, ^{31}P), по-видимому, все ядра изучаются в настоящее время с применением этого метода. Очевидно, необходимо в дополнение к физическим принципам ЯМР-ФП, изложенным в гл. VII, дать более детальное описание некоторых экспериментальных аспектов этого метода. Это описание не претендует на полноту изложения, а содержит лишь основные черты и характеристики метода.

3.1. Спектрометры ЯМР-ФП. Основные принципы и правила работы

Основные принципы устройства спектрометра ЯМР-ФП лучше всего объяснить с помощью упрощенной блок-схемы, приведенной на рис. IX. 21. Ее различные части будут обсуждены в последующих разделах.

3.1.1. Компьютер и аналого-цифровой преобразователь. Принципиальным отличием спектрометров ЯМР-ФП от спектрометров стационарного типа является *цифровой компьютер*, который играет центральную роль в осуществлении эксперимента. Он контролирует работу генератора и приемника, осуществляет хранение и обработку входных данных, а также перенос ре-

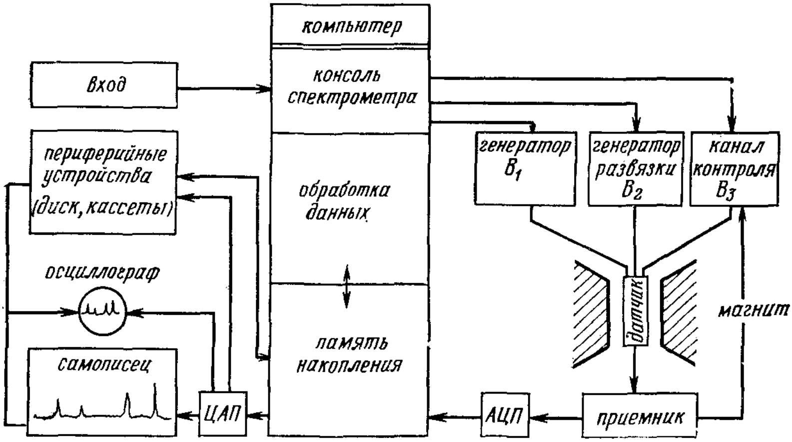


Рис. IX. 21. Блок-схема спектрометра ЯМР-ФП.

зультатов на терминальные устройства, такие, как осциллограф или самопишущий потенциометр. Программа, обычно написанная на ассемблере — машинном языке, основанном на инструкциях, записанных в двоичном коде — составляет базис для выполнения команд, даваемых компьютеру оператором через входное устройство — телетайп или световое перо. Практически все функциональные узлы спектрометра — от передатчика до пера самописца — включены в эту программу и находятся под контролем компьютера.

Миникомпьютеры, как таковые, характеризуются двумя важнейшими параметрами, которые определяют их информационную емкость: *число ячеек памяти* (x-ось) и *длина слова* (y-ось). Число ячеек памяти выражается в единицах К, где $К = 2^{10} = 1024$. Обычно компьютер с объемом памяти 12 К считается тем минимумом, который может обеспечить работу ЯМР-ФП-спектрометра. 4 К ячеек предназначены для хранения программы, включая операцию фурье-преобразования, 8 К ячеек остаются для хранения и обработки текущей информации. Поскольку фурье-преобразование дает реальную и мнимую части в частотной области, их следует разделить; для окончательного спектра можно использовать 4 К точек, которые соответствуют реальной части.

Длина слова определяет размер числа или его величину, которую можно хранить в отдельной ячейке памяти. Единицей измерения длины слова является *бит* *; число бит определяет длину слова. Информация (обычно это числа, получаемые в результате измерения) хранится в двоичной форме, где каждое десятичное число выражается как сумма различных степеней числа 2, например $7 = 2^0 + 2^1 + 2^2$. Каждый бит — это двоичная единица, которая может принимать значение 1 или 0, указывая, какая степень числа 2 необходима для того, чтобы представить рассматриваемое десятичное число. Например, при длине слова 4 бит наивысшее десятичное число, которое можно хранить в памяти, равно 15. Это число в двоичном представлении имеет вид 1111 $(2^0 + 2^1 + 2^2 + 2^3)$. В общем случае для n бит максимально возможное десятичное число, которое может быть представлено, равно $2^n - 1$. Кроме того, один бит необходимо предусмотреть для знака числа.

Из вышеизложенного ясно, что входные данные должны быть каким-то образом преобразованы из аналоговой в цифровую форму, прежде чем могут быть восприняты компьютером. Это осуществляется с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) (или оцифровывателя). Это устройство воспринимает спад свободной индукции в определенные промежутки времени и превращает каждое измеренное напряжение в двоичное число,

* В английской литературе — bit от слов binary digit. — *Прим. перев.*

которое можно хранить в соответствующей ячейке памяти компьютера. Здесь надо рассмотреть два важнейших аспекта: 1) *разрешение* АЦП, измеряемое в бит; 2) *скорость выборки.*

При напряжении, изменяющемся в пределах ± 20 В, разрешение АЦП, равное 12 бит, означает, что напряжение измеряется с шагом $10\,000/(2^{12}-1)=2{,}44$ мВ. Получаемые при этом целые числа преобразуются в двоичные числа. Входные данные с амплитудой, меньшей единичного шага (в нашем случае 2,44 мВ), вообще не воспринимаются АЦП. Длина слова АЦП, так же как и длина слова компьютера, является очень важной характеристикой, определяющей доступный *динамический* диапазон, т. е. способность детектировать слабые сигналы в присутствии сильных сигналов. В рассматриваемом примере 12-битового АЦП предел задается отношением интенсивностей $2^{12}:1 = 4096:1$; для АЦП с разрешением 4 бит это отношение составляет только 16 : 1. Поэтому желательно использовать весь динамический диапазон АЦП, с тем чтобы правильно описывать спад свободной индукции. С другой стороны, отсюда также следует, что при накоплении данных длина слова компьютера должна превосходить разрешение АЦП, в противном случае будет происходить переполнение памяти с последующей потерей информации. В этом состоит специфика эксперимента ФП-типа, которая следует из того факта, что спектр в частотной области является результатом преобразования полного сигнала спада свободной индукции. Если в стационарном режиме переполнение при накоплении (см. гл. III) влияет лишь на отдельный участок спектра, например на интенсивный пик растворителя, то в импульсной фурье-спектроскопии «обрезание» части сигнала спада свободной индукции возмущает сигнал во временном представлении, что может полностью исказить сигнал в частотном представлении.

Второй важный момент касается скорости выборки данных во временно́м представлении. Вспомним, что сигнал спада свободной индукции содержит частотные компоненты $\Delta\nu_i$, задаваемые разностью несущей частоты ν_0 и частоты сигнала ЯМР ν_i. Согласно *теореме Найквиста*, являющейся центральной теоремой теории информации, для правильной характеристики каждой частоты $\Delta\nu_i$ необходимо проводить измерение по крайней мере дважды за период. Поэтому скорость выборки определяется шириной измеряемого спектра. Если необходимо измерить полосу частот 5 кГц, то данные должны выбираться со скоростью 10 000 точек за секунду, или 10 кГц. Если, например, скорость выборки составляет 5 кГц, то максимальная регистрируемая частота будет составлять лишь 2500 Гц.

В дополнение к скорости выборки и динамическому диапазону имеется значительное число иных, не всегда независимых, параметров, связанных с некоторыми аспектами выборки данных в фурье-эксперименте. Один из этих параметров — *время*

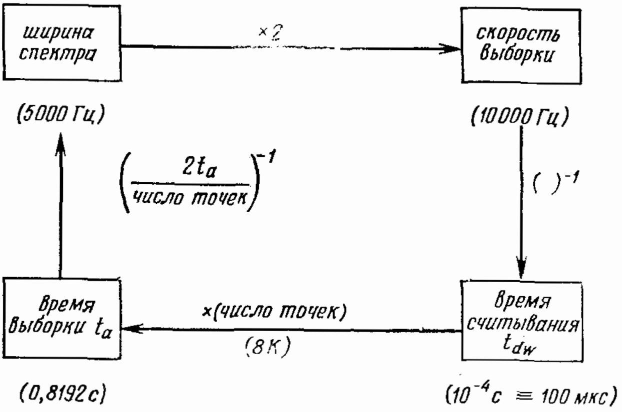


Рис. IX. 22. Связь экспериментальных параметров в ЯМР-ФП.

считывания t_{dw}, т. е. время, используемое для занесения отдельной точки и равное обратной величине от скорости выборки. Таким образом, для ширины спектра 5 кГц $t_{dw} = 10^{-4}$ с, или 100 мкс. Если использовать компьютер с памятью 8 К, то общее время считывания всего сигнала свободной индукции будет составлять 0,82 с. Это время называется *временем выборки* сигнала. Важно понимать, что ширина спектра, скорость считывания, время считывания и время выборки связаны между собой и для данного эксперимента нельзя изменить один из этих параметров, не изменив другие. Например, уменьшение скорости выборки приводит к сужению спектральной полосы. Далее, рост времени выборки при одной и той же памяти компьютера возможен только в том случае, если время считывания понижается за счет ускорения выборки данных. Использование этих соотношений между параметрами эксперимента иногда вызывает у новичков некоторую путаницу, и во избежание ее на рис. IX. 22 приводится схема связи параметров с точиым численным примером.

После преобразования результаты вновь заносятся в память компьютера, и теперь разрешение в частотном представлении определяется числом ячеек памяти, отведенных для хранения спектра. Прежде чем записать спектр, необходимо использовать цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП). В приведенном выше примере 4 К точек, используемых на ширине спектра 5 кГц, приводят к разрешению 1,22 Гц в частотном спектре, каким бы хорошим ни было разрешение, связанное с однородностью магнитного поля. Поэтому ограниченная память компьютера может серьезно повлиять на качество спектра, особенно в отношении небольших расщеплений линий.

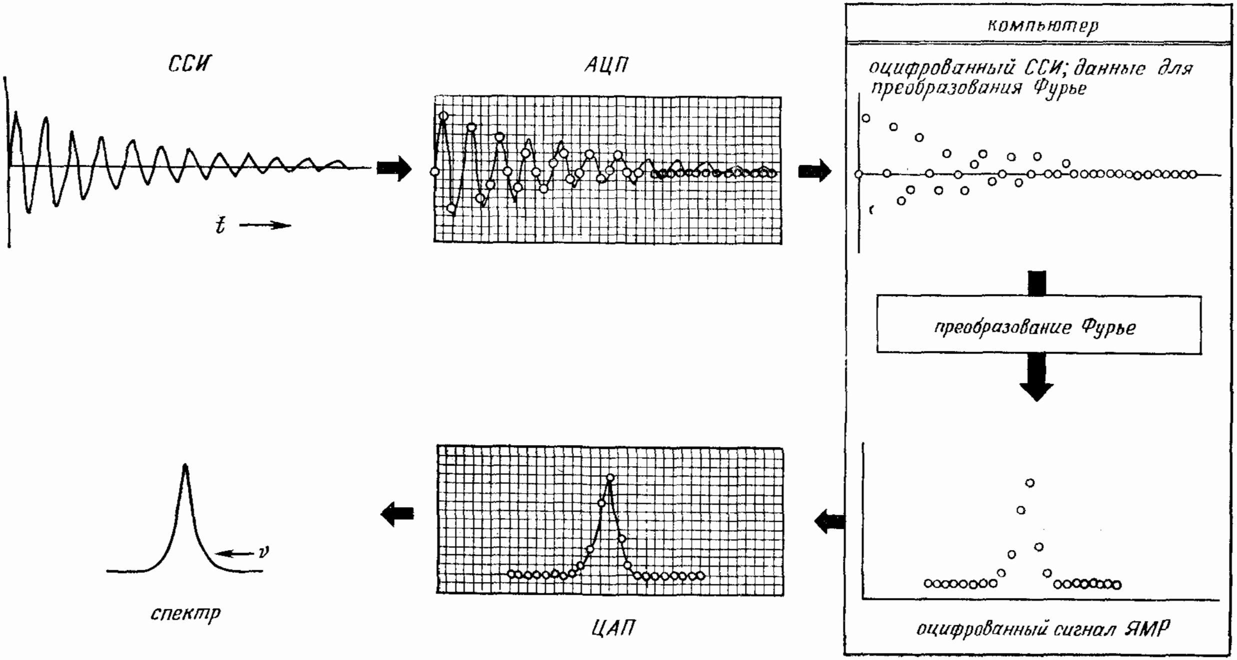


Рис. IX. 23. Прохождение данных в эксперименте ЯМР-ФП.

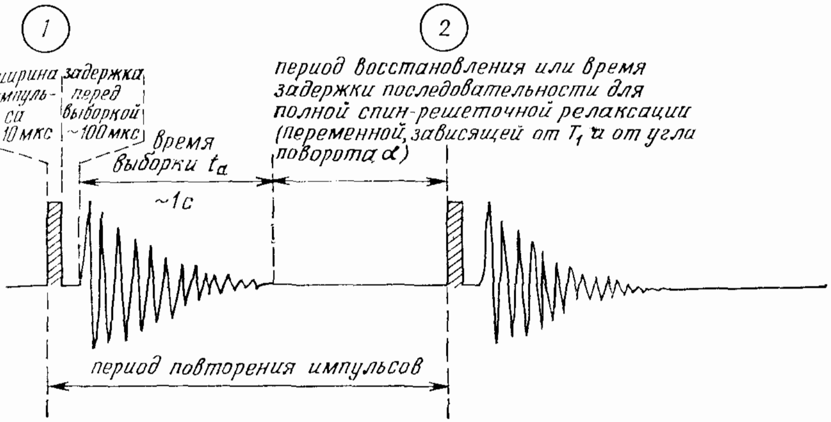


Рис. IX. 24. Последовательность импульсов в ЯМР-ФП с накоплением данных.

На рис. IX. 23 представлена схема процедуры прохождения и обработки данных от спада свободной индукции через стадии АЦП, компьютера, ЦАП и, наконец, самопишущего потенциометра, куда выдается сигнал ЯМР.

3.1.2. ВЧ-генератор в импульсной фурье-спектроскопии ЯМР. В фурье-спектроскопии ЯМР возникает ряд проблем, связанных с использованием генераторов высокой частоты. Накопление данных в течение длительного интервала времени требует высокой стабильности отношения поле/частота, и поэтому обычно используется система внутреннего гетероядерного контроля, в качестве которого выбирается резонанс ^2H дейтерированных растворителей $CDCl_3$, C_6D_6 и т. д. Далее, для того чтобы иметь возможность проводить эксперименты по двойному резонансу различных типов, необходимо располагать вторым источником ВЧ-поля с переменной частотой. Наконец, исследуемые ядра облучаются ВЧ-мощностью с помощью импульсного генератора. Обычно этот генератор имеет фиксированное значение γB_1, и он характеризуется длительностью импульса t_p (мкс), необходимой для 90°-ного импульса на стандартном образце. Типичные значения t_p (90°) изменяются от нескольких микросекунд для протонов до 100 мкс для менее чувствительных ядер с малыми значениями гиромагнитных отношений (см. уравнение VII. 11). 90°-ные импульсы дают наиболее интенсивные сигналы. Впрочем, иногда желательны и меньшие углы поворота при накоплении данных, с тем чтобы сократить время восстановления z-намагниченности, которое определяется спин-решеточной релаксацией. При этом *время задержки* между отдельными импульсами (для серии 90°-ных импульсов это время составляет

примерно $5T_1$) и соответственно *период повторения* экспериментальной последовательности могут быть существенно уменьшены. Еще одна задержка (правда, существенно более короткая, составляющая одно или два времени считывания t_{dw}) необходима для восстановления приемника после приложения сильного ВЧ-импульса. Эта задержка нужна даже при использовании методики с разделением времени, когда генератор и приемник включаются и выключаются попеременно. Наконец, как будет показано ниже, важное значение для результатов эксперимента имеет корректная установка частоты импульса относительно исследуемого диапазона частот. Последовательность, используемая в типичном фурье-эксперименте ЯМР, приводится в графической форме на рис. IX. 24.

3.2. Трудности, возникающие в спектроскопии ЯМР-ФП

Из приведенного обсуждения становится ясным, что при использовании импульсной фурье-спектроскопии возникает ряд осложнений. Одно из них, наиболее часто встречающееся, относится к *отраженным сигналам*, возникающим при неправильном выборе диапазона регистрируемых частот относительно фактического спектра. Допустим, что вне этого диапазона частот имеется сигнал с более высокой частотой $\Delta\nu + \delta\nu$. Тогда, согласно теореме Найквиста, этот сигнал не будет регистрироваться. Однако можно показать, что точки, относящиеся к этой частоте, будут рассматриваться компьютером так, как будто они принадлежат частоте $\Delta\nu - \delta\nu$. Отсюда и происхождение термина «отраженные сигналы», так как фурье-преобразование приводит к появлению сигнала в частотной области при $\Delta\nu - \delta\nu$. Происхождение отраженных сигналов иллюстрирует рис. IX. 25.

Некоторые недоразумения могут возникнуть также в том случае, если несущая частота оказывается внутри исследуемого спектра. Это объясняется тем, что детектор не может отличать положительные и отрицательные значения $\Delta\nu_i$. При этом вновь возникают отраженные сигналы. Таким образом, необходимо устанавливать частоту ν_0 в слабопольной или сильнопольной частях спектра. Отметим, что недавно предложен метод *квадратурного детектирования,* позволяющий распознавать сильнопольные и слабопольные частоты с помощью специального детектора, что дает возможность устранять отраженные сигналы.

Таким образом, с помощью фурье-спектроскопии (в отличие от стационарного метода) трудно, если вообще возможно, изучать отдельно малые участки спектра. Кроме того, также в противоположность стационарному методу существенные затруднения вызывает исключение сильных сигналов растворителей. Сильные сигналы могут, в частности, вызывать переполнение

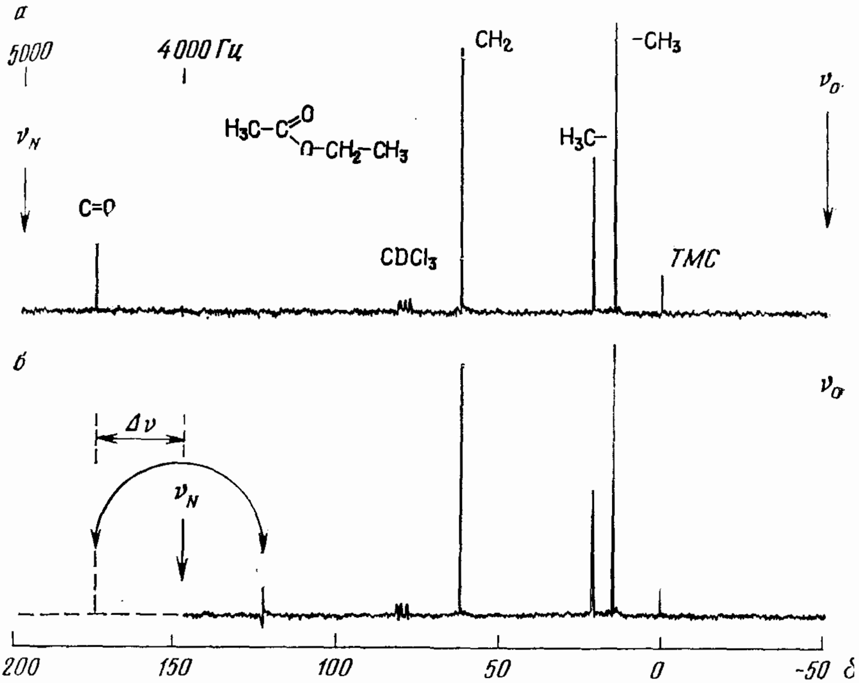


Рис. IX. 25. Отраженные частоты в ЯМР-ФП.

а — ^{13}C-ЯМР-спектр с развязкой от протонов этилацетата с резонансами при 170,7, 60,4, 20,9 и 14,4 м. д. относительно ТМС для карбонильного, метиленового, метильного и карбометоксильного углеродов соответственно. Ширина спектра и частота Найквиста ν_N 5000 Гц относительно несущей частоты ν_0; *б* — уменьшенная ширина спектра (4000 Гц) приводит к отражению карбонильного сигнала, который появляется при частоте $\nu_N - \Delta\nu$; обратите внимание на фазовые ошибки в отраженных сигналах, что часто позволяет найти их в спектре.

памяти при накоплении данных. Для преодоления этих трудностей необходимы специальные методики.

Явление отраженных сигналов также важно с точки зрения шума, присутствующего на высоких частотах вне спектрального диапазона. Для того чтобы уменьшить вклад этих шумов, которые могут добавляться к шуму в исследуемой спектральной области, используются *фильтры,* понижающие уровень этих сигналов.

Еще одно затруднение, связанное с шириной спектра и памятью компьютера, возникает при регистрации сигналов ЯМР-ФП ядер, обладающих большим диапазоном химических сдвигов (^{19}F, ^{31}P). В этом случае необходима значительная мощность импульса, а также высокая скорость выборки; таким образом, время выборки может оказаться серьезно ограниченным из-за конечной памяти компьютера. При этом вследствие

«обрезания» спада свободной индукции могут возникать искажения сигналов. Кроме того, будет происходить уменьшение числового разрешения в частотном представлении.

В случае малых $\Delta\nu$ при отсутствии отраженных сигналов числовое разрешение повышается. В то же время возрастает время выборки и условия для накопления данных ухудшаются. Таким образом, в фурье-эксперименте высокая чувствительность достигается только ценой потери разрешения.

Специального внимания заслуживает вопрос об *измерении интенсивностей* в ЯМР-ФП. Имеются в виду различные источники ошибок, такие, как низкая мощность импульса или недостаточно большие времена задержек в серии импульсов. В первом случае распределение мощности поля B_1 оказывается различным в разных участках спектра, что приводит к различным углам поворота для отдельных резонансных сигналов. Так как величина индуцированной поперечной намагниченности является функцией угла поворота, то интенсивности линии будут искажаться. В то же время если интервалы между импульсами слишком коротки, то ядра с длинными временами релаксации T_1 будут не полностью восстанавливать z-намагниченность и интенсивности этих сигналов будут систематически занижаться. Для того чтобы устранить эти недостатки, необходимо тщательно проверить подбор условий эксперимента. В общем для получения правильных интегралов в импульсной фурье-спектроскопии требуется значительно большая тщательность в подборе условий, чем при использовании стационарного метода.

3.3. Обработка данных

Особенностью импульсной фурье-спектроскопии ЯМР является возможность использовать наряду с преобразованием Фурье значительное число других математических процедур обработки данных во временном представлении, что позволяет получать новые результаты.

Например, оказывается, что после истечения половины времени выборки, имеющего величину порядка 1 с, бо́льшая часть сигналов затухает до нуля вследствие поперечной релаксации. Дальнейший спад свободной индукции будет в основном представлять собой шум. Этот шум может быть исключен, если каждую точку в ССИ умножить на экспоненциальную функцию $\exp(-jTC/N)$, где TC — эмпирическая временна́я постоянная, j — номер отдельной точки, N — общее число точек. Из формы экспоненты видно, что точки с бо́льшими номерами изменяются в большей степени, что приводит к понижению уровня шума на этих точках. Разумеется, искусственное укорочение времени T_2 приводит к уширению линий, однако на это часто идут с тем, чтобы улучшить отношение сигнал/шум. Этот эффект иллюстри-

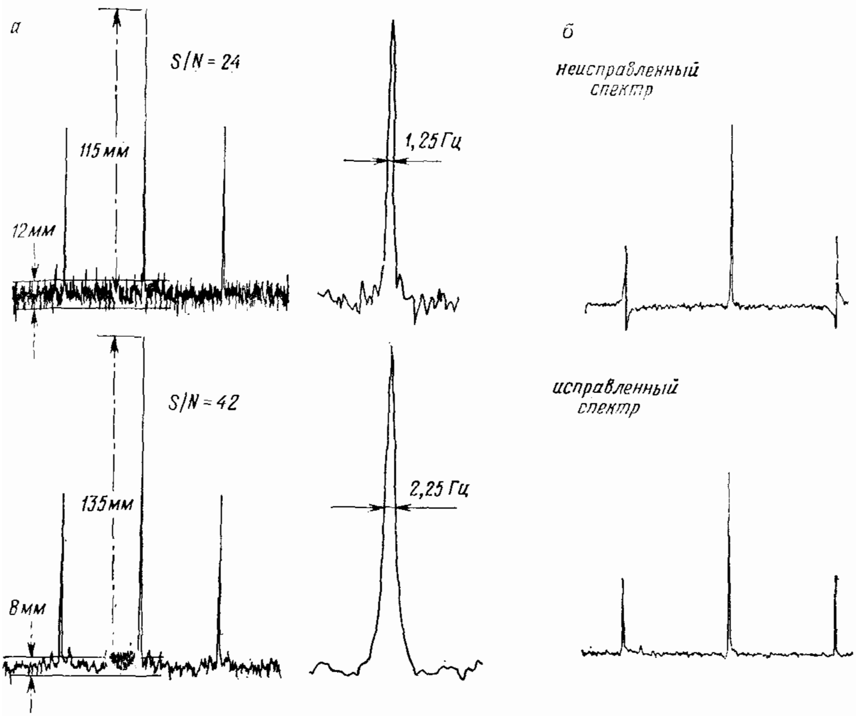


Рис. IX. 26. Результат обработки данных в ЯМР-ФП в спектре ^{13}C-ЯМР метиленхлорида.

а — улучшение отношения сигнал/шум и уширение линий как следствие экспоненциального умножения ССИ; линия справа представляет собой центральную линию триплета; сверху приведен нормальный спектр, снизу — спектр после экспоненциального умножения; б — коррекция фазовых ошибок.

руется на рис. IX. 26,*а*. В некоторых случаях следует умножить ССИ на функцию $\exp(jTC/N)$, с тем чтобы на этот раз улучшить разрешение ценой ухудшения отношения сигнал/шум. Если компьютер имеет дополнительную память, то можно улучшить разрешение в частотном представлении путем добавления нескольких K нулей сигналу спада свободной индукции. Это увеличивает число точек в частотном представлении, что позволяет улучшить воспроизведение сигнала без изменения времени выборки. Эта возможность оказывается особенно важной при измерении интенсивностей линий.

Наконец, преобразованные данные обнаруживают в частотной области наличие *фазовых ошибок, зависящих от частоты*. Эти ошибки вызваны временно́й задержкой, необходимой для восстановления приемника. В течение этой задержки индивидуальные косинус-компоненты ССИ приобретают различные фазы, что приводит к фазовому сдвигу в преобразованных сигналах.

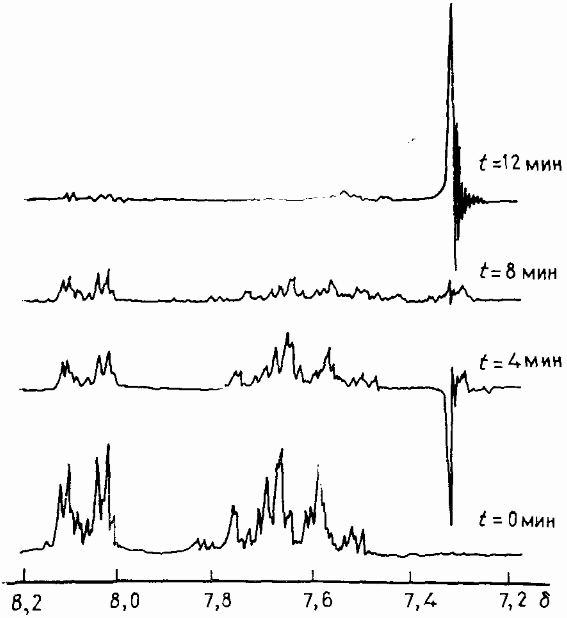


Рис. IX.27. Спектры ЯМР ^{1}H, измеренные в ходе разложения бензоилпероксида; разложение начинается при $t=0$ (Баргон и сотр. [13]).

Непосредственная корректировка этого эффекта может быть сделана умножением формы линии ЯМР на фазовый множитель, зависящий от частоты, что является стандартной процедурой в программе фурье-преобразования. Эта процедура проиллюстрирована на рис. IX.26,*б*.

4. ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР

С релаксационными эффектами, которые обусловливают ядерный эффект Оверхаузера, тесно связан процесс, получивший название «химически индуцированная динамическая поляризация ядер» (ХИДПЯ) *. Уже спустя несколько лет после открытия этого явления оно стало основой мощного метода исследования радикальных реакций.

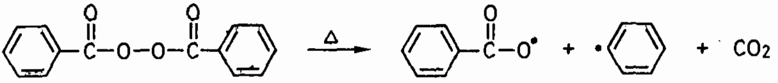
Так, при *термическом разложении* бензоилпероксида с использованием циклогексанона в качестве растворителя было установлено, что резонансный сигнал бензола, возникающего в ходе реакции, имеет вид линии испускания (рис. IX.27). Было показано, что эта резонансная линия происходила от диамагнитного вещества, которое должно иметь инвертированную (по

* Английский термин CIDNP (chemically induced dynamic nuclear polarization), который на английском лабораторном жаргоне трансформировался в kidnap. — *Прим. перев.*

сравнению с обычной; см. разд. 3 гл. I) спиновую населенность. Теория этого явления, на которой мы остановимся только в общих чертах, в настоящее время хорошо разработана. Согласно этой теории, наблюдаемый эффект можно отнести к промежуточно образующейся радикальной паре (R_1R_2).

4.1. Энергетическая поляризация (интегральный эффект)

Термическое разложение бензоилпероксида происходит с образованием CO_2 и бензоилокси- и фенильного радикалов:



После распада молекулы оба осколка остаются в клетке растворителя в виде радикальной пары. Кроме того, ориентации спинов электронов, которые перед распадом пероксида были противоположны, т. е. соответствовали синглетному состоянию (S_0), остаются неизменными. В этом случае говорят о *тесной* радикальной паре.

Так как распад происходит в магнитном поле B_0, то синглетное состояние радикальной пары в момент ее возникновения можно представить в виде векторной модели так, как показано на рис. IX. 28,*а*. Электронный спин S_1 параллелен B_0, а спин S_2 антипараллелен B_0. Фазовый угол между спин-векторами составляет 180°, так что суммарный спин равен нулю. Взаимодействие между B_0 и S_1 (и S_2) приводит к прецессии электронного спина вокруг направления поля, аналогично тому, как это происходит с ядерным спином (см. гл. VII). Так как радикалы R_1

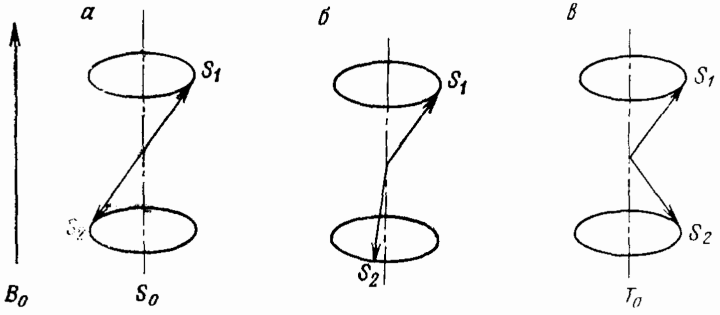


Рис. IX. 28. Спиновые состояния радикальной пары в магнитном поле B_0

а — синглетное состояние S_0 с суммарным спином, равным 0; фазовый угол равен 180°; *б* — различие в скоростях прецессии электронных спинов приводит к изменению фазового угла; *в* — триплетное состояние T_0 с суммарным спином, равным 1; фазовый угол составляет 0°.

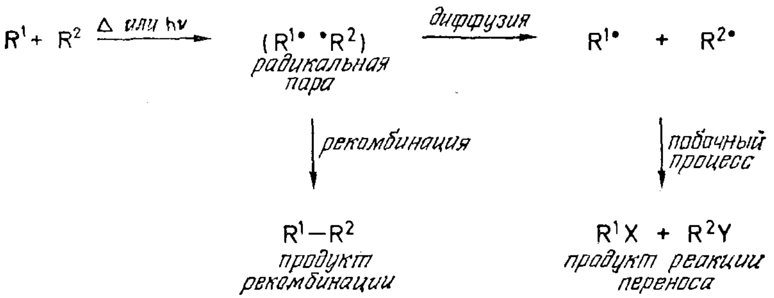


Рис. IX. 29. Термическое и фотохимическое превращение углеводородов с образованием радикальных пар ($R^1\bullet\ \bullet R^2$).

и R_2 имеют различную структуру, то частоты ларморовых прецессий ω соответствующих электронных спинов будут различаться между собой. В спектроскопии ЭПР ларморова частота определяется соотношением

$$\omega = g\mu_B B_0/\hbar \qquad \text{(IX. 15)}$$

где g — фактор Ланде (или g-фактор радикала), а μ_B — магнетон Бора.

В результате различия ларморовых частот ω_1 и ω_2 фазовый угол между S_1 и S_2 (рис. IX. 28,*б*) начинает изменяться, пока, наконец, в какой-то момент времени не станет равным нулю (рис. IX. 28,*в*). Этот случай соответствует триплетному состоянию T_0; при этом проекции спинов S_1 и S_2 в плоскости x, y совпадают. Таким образом, взаимодействие электронных спинов с B_0 приводит для данной радикальной пары к синглет-триплетному переходу.

Рассмотренная картина должна быть дополнена взаимодействием протонов в фенильном радикале с электронными спинами. В соответствии с рассмотренным выше (разд. 2 гл. II) спин-спиновым взаимодействием ядерных моментов в данном случае также происходит изменение эффективной напряженности магнитного поля в месте расположения электрона (и соответственно изменение ларморовой частоты спина электрона). В фенильном радикале константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) a между электроном и ядром положительна. Поскольку ядерные спины могут быть параллельны или антипараллельны B_0, то необходимо учесть два типа фенильных радикалов: те, для которых напряженность поля B_0 возрастает в результате СТВ-взаимодействия (тип I), и те, для которых B_0 уменьшается (тип II). В соответствин с уравнением (I. 10) получим, что $\omega_I > \omega_{II}$. Таким образом, радикальные пары типа I будут достигать триплетного состояния раньше, чем пары типа II.

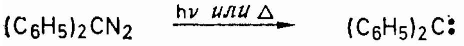
Время жизни радикальной пары ограничено, в частности, в результате процессов диффузии и последующих реакций с растворителем или другими веществами, присутствующими в растворе. Кроме того, могут происходить реакции рекомбинации (рис. IX. 29). Однако рекомбинация, т. е. образование связи, возможна только из синглетного состояния. В обсуждаемом случае преобладает рекомбинация радикалов типа II, поскольку они имеют большее время жизни в синглетном состоянии, в то время как для радикалов типа I имеется высокая вероятность покинуть радикальную пару в результате выхода из клетки растворителя. Процессы диффузии приводят к контактам этих фенильных радикалов с растворителем; при этом в результате отрыва и присоединения водорода образуется бензол как продукт *реакций отрыва* или *переноса* водорода. Очень важно, что протоны образующегося бензола характеризуются нарушением больцмановского распределения, а именно: радикалы типа I обладают ядерными спинами, ориентированными антипараллельно внешнему полю B_0.

Таким образом, ядерная система оказывается поляризованной; при этом верхний энергетический уровень будет более населен. В результате сигнал бензола на частоте ν_H выглядит как линия испускания. В явлении ХИДПЯ удивителен тот факт, что *химические реакции между фенильными радикалами и циклогексаноном в магнитном поле оказываются селективными.* Реакции происходят только с фенильными радикалами, обладающими определенной поляризацией ядер.

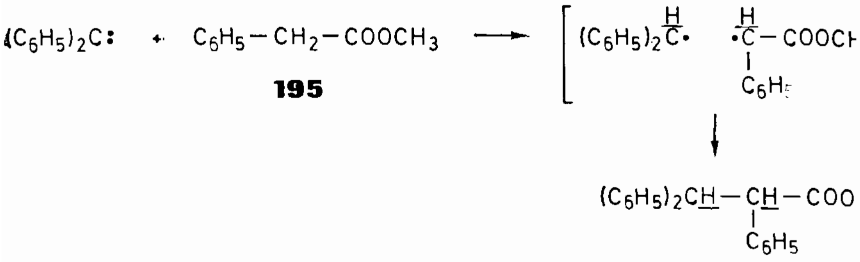
4.2. Энтропийная поляризация (мультиплетный эффект)

Описанный выше эффект называют в настоящее время *энергетической поляризацией* (или нетто-эффектом). Это явление обнаруживается в спектре как усиление сигнала поглощения или как появление сигнала испускания. Кроме того, существует так называемая *энтропийная поляризация.* При термическом или фотохимическом разложении дифенилдиазометана (**194**) в присутствии метилового эфира фенилуксусной кислоты (**195**) наблюдаются, например, линии AB-системы третичных протонов в метиловом эфире 2,3,3-трифенилпропионовой кислоты (**196**) как сигналы поглощения и испускания. Подобный *мультиплетный эффект*, очевидно, представляет собой результат того, что ядерные спиновые уровни AB-системы с суммарным спином $m_T = 0$ более населены, чем уровни с суммарным спином $m_T = 1$ или —1.

Для объяснения этого результата будем исходить из того факта, что ларморовы частоты электронных спинов многих органических радикалов имеют близкие или практически равные



194



195 **196**

g-факторы. Это имеет место и в данном случае, причем синглет триплетное смешивание может происходить только тогда, когд константа связи между ядерными и электронными спинами пр водит к появлению разности частот $\Delta\omega$.

На основании других экспериментов было показано, что ди фенилкарбен, образующийся при термическом распаде дифенил диазометана, находится в триплетном состоянии. Так, возни кающая при отрыве водорода от **195** радикальная пар ($R_1\cdot\ \cdot R_2$) также существует в триплетном состоянии. Для АХ системы имеются четыре собственных состояния $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ Если бы константы СТВ a для обоих радикалов были равны, т изменения ларморовых частот электронов за счет взаимодействи с ядрами для радикальных пар с ядерными спинами $\alpha\alpha$ или β взаимно компенсировались бы, так как оба радикала испытыва ли бы одинаковое воздействие. Эта радикальная пара остаетс в триплетном состоянии и поэтому не рекомбинирует. Напроти

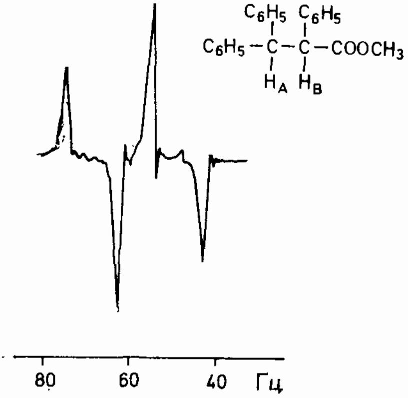


Рис. IX.30. Спиновая поляризация АВ-спектре этильных протонов мети лового эфира 2,2,3-трифенилпропионо вой кислоты, образующегося при тер мическом разложении дифенилдиазо метана в метиловом эфире фенилук сусной кислоты при 140 °С (Клосс Г. Клосс Л. [14]).

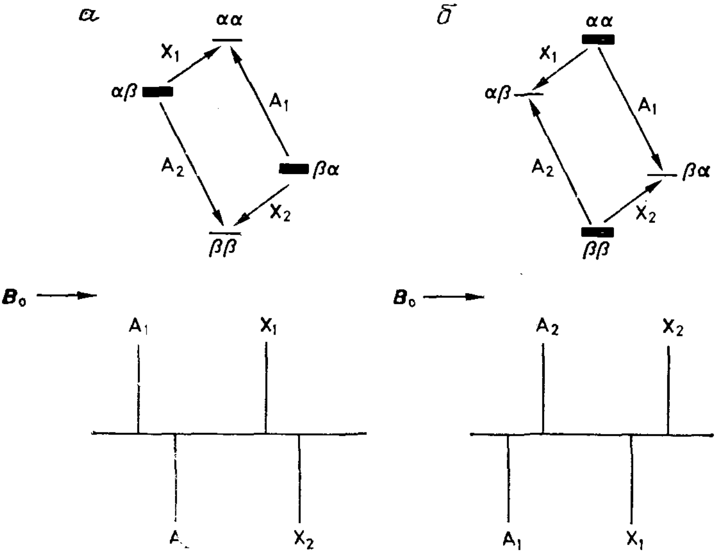


Рис. IX. 31. Энтропийная поляризация в системе AX.
а — для триплетной радикальной пары; б — для синглетной радикальной пары; толщина энергетического уровня соответствует населенности уровня

для радикальных пар с комбинацией ядерных спинов αβ или βα появляются величины Δω, так как в первом случае $\omega_1 = (+1/2)a$ и $\omega_2 = (-1/2)a$, а во втором случае знаки при a изменяются. Радикалы этих пар могут рекомбиинировать в результате триплет-синглетных переходов, что приводит к образованию продуктов, в которых ядерные спиновые уровни находятся в состояниях αβ или βα.

Результирующий спектр в соответствии с экспериментом, приведенным на рис. IX. 30, еще раз воспроизводится схематически на рис. IX. 31, *а*, где также даны энергетические уровни AX-систем с указанием соответствующих больцмановских населенностей уровней.

Аналогичные рассуждеиия для случая, когда радикальная пара находится в синглетном состоянии, приводят к результату, изображенному на рис. IX 31, *б*. Нетрудно видеть, что в продукте рекомбинации уровни αα и ββ с суммарным спином $m_T = \pm 1$ должны быть более населены.

В основе явлення ХИДПЯ лежит тот факт, что радикальные пары живут конечное время, в течение этого времени радикальная пара за счет спин-спинового взаимодействия между ядрами и электронами изменяет первоначально возникшую мультиплетность электронного спина. Так как рекомбинация происходит только через синглетное состояние, то последующие реакции,

характеризующиеся нарушением больцмановского распределения в образующихся продуктах, будут происходить селективно.

4.3. Правила Каптейна

Очевидно, что явление ХИДПЯ в настоящее время представляет собой важный метод выяснения механизма реакций в химии радикалов или в фотохимии. Для последовательной интерпретации эксперимента необходимо хорошее знание теории, однако ряд вопросов можно решать с помощью простой интерпретации экспериментальных данных, основанной на *правилах Каптейна*. Согласно этой теории, можно рассчитать знак ожидаемой поляризации ядер как произведение знаков ряда факторов, характеризующих свойства возникающих радикалов и соответственно продуктов реакции. В частности, для энергетической поляризации (нетто-эффект, + для поглощения, — для испускания) имеем

$$\Gamma_N = \mu\varepsilon\,\Delta g a_i \qquad \text{(IX. 16)}$$

а для энтропийной поляризации (мультиплетный эффект, + для последовательности испускание/поглощение, — для последовательности поглощение/испускание)

$$\Gamma_M = \mu\varepsilon a_i a_j J_{ij}\sigma_{ij} \qquad \text{(IX. 17)}$$

Входящие в эти уравнения величины определяются только своим знаком, и они имеют следующий смысл:

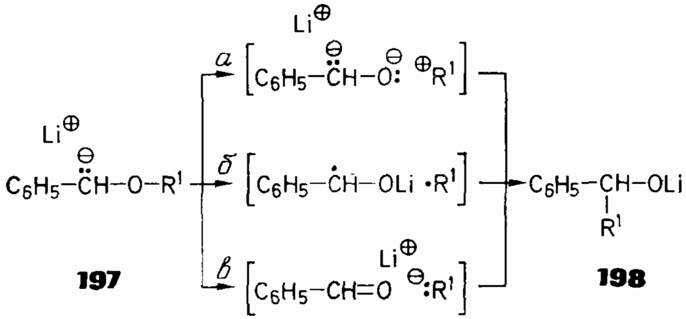
- μ характеризует спиновые состояния тесной радикальной пары:
  - + для триплетного состояния
  - — для синглетного состояния
- ε_i характеризует продукт:
  - + для продуктов рекомбинации
  - — для продуктов переноса
- Δg_i означает знак разности $g_i - g$ (g-факторов возникающего радикала), где g_i соответствует радикалу наблюдаемого i-го ядра
- a означает знак константы СТВ (ЭПР)
- J_{ij} означает знак константы спин-спинового взаимодействия (ЯМР)
- σ_{ij} определяется тем, находятся ли i-е и j-е ядра в одном и том же радикале или в разных радикалах:
  - + если i и j в одном и том же радикале
  - — если i и j находятся в различных радикалах

Знак a и J_{ij} следует определять с помощью соответствующих экспериментов по ЯМР (разд. 2.2 и 5.1).

Нетрудно видеть, что с помощью уравнений (IX. 16) и (IX. 17) можно определить только одну неизвестную величину. Если, например, известны знаки величин a, J_{ij} и σ_{ij} для процесса, при котором наблюдается мультиплетный эффект, то отсюда можно определить спиновое состояние тесной радикальной пары,

что имеет важное значение для химии. Например, при образовании (**196**) получается следующий результат: константы СТВ участвующих радикалов, так же как и вицинальные константы J(H,H) в образующемся продукте, — положительны, ядра i и j происходят из различных радикальных фрагментов (σ_{ij} = —), а в эксперименте наблюдается последовательность П/И ($\Gamma_М$ = = —). Отсюда имеем (—) = μ(+) (+) (+) (+) (—), т. е. знак μ должен быть положительным и аддукт должен находиться в триплетном состоянии. Правила Каптейна образуют в настоящее время основу количественного анализа ХИДПЯ-эффектов в радикальной химии, причем применения не ограничиваются изучением фотолиза и термолиза.

Так, ХИДПЯ наблюдалось также в реакциях с литийорганическими соединениями, причем в этом случае метод открыл новые возможности для изучения механизма реакций. Например, *перегруппировка Виттига*, при которой α-метилалкилбензиловый эфир (**197**) превращается в соответствующий алкилфенилкарбинол (**198**), может быть интерпретирована с использованием



197 **198**

либо ионного механизма, либо механизма радикальных пар. Например, путь реакции *а* можно исключить сравнительно просто на основе многочисленных экспериментальных данных. Значительно труднее сделать выбор между альтернативами *б* и *в*, если опираться на обычные методы. Прямым доказательством того, что реакция идет по пути *б*, было обнаружение при перегруппировке литий-*трет*-бутилбензилового эфира сигнала испускания от третичного протона в образующемся литий-1-фенил-2,2-диметилпропилате. Вопрос о том, насколько полностью может быть исключен альтернативный механизм (т. е. *в*), может быть решен при подобных исследованиях только в том случае, когда эксперимент рассматривается на количественном уровне. Одно наблюдение ХИДПЯ не является само по себе достаточным критерием для доказательства радикального характера интермедиата, поскольку возрастание сигнала в 10^2—10^3 раз может быть вызвано и какими-то побочными процессами.

5. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПАРАМАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВ

5.1. Контактное взаимодействие

В гл. VII мы обращали внимание на тот факт, что парамагнитные примеси сильно увеличивают скорость продольной релаксации протонов и, следовательно, они затрудняют измерение спектров ЯМР. Это значит, что сами парамагнитные вещества в общем случае нельзя исследовать с помощью спектроскопии ЯМР.

Однако известны случаи, когда парамагнитное соединение, например анион-радикал ароматических углеводородов ($R^{\cdot-}$), существует в малых концентрациях в присутствии соответствующего диамагнитного вещества (R). В этом случае происходит межмолекулярный обмен неспаренного электрона и парамагнитная плотность распределяется по многим молекулам. Таким образом, влияние неспаренного электрона *диамагнитно разбавля-*

$$\mathrm{R}^{\bullet -} + R \rightleftarrows \mathrm{R} + R^{\bullet -}$$

ется. Если, кроме того, скорость релаксации электрона достаточно высока, то становится возможным наблюдение сигналов ЯМР этих систем. В отличие от сигналов чисто диамагнитных веществ эти сигналы уширены, но, несмотря на это, они легко обнаруживаются. Важно отметить, что взаимодействие между электроном и ядром, проявляющееся в спектрах ЭПР в виде сверхтонких расщеплений, в данном случае приводит лишь к сдвигу сигналов ЯМР в более слабые или более сильные поля относительно сигнала того же протона в диамагнитном соединении. Этот эффект называют *контактным сдвигом.*

В спектроскопии ЭПР константа сверхтонкой структуры a, описывающая скалярное взаимодействие между электронным и ядерным спином, приводит к расщеплению линий в спектре ЭПР согласно соотношению

$$a = Q\rho \qquad \text{(IX. 18)}$$

где Q — коэффициент пропорциональности, равный —0,025 Т, а ρ — плотность неспаренного электрона на рассматриваемом атоме (ρ — безразмерная величина, а константа a выражается в Т (тесла). Спиновая плотность ρ_μ на μ-м центре π-системы может быть рассчитана с помощью соотношения $\rho_\mu = c^2_{\varkappa\mu}$, где $c_{\varkappa\mu}$ — коэффициенты в волновой функции $\Psi_\varkappa$ при μ-м центре; $\Psi_\varkappa$ — молекулярная орбиталь, на которой находится неспаренный электрон. Коэффициенты $c_{\varkappa\mu}$ могут быть получены с помощью расчетов по методу молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля, где молекулярные орбитали выражаются как

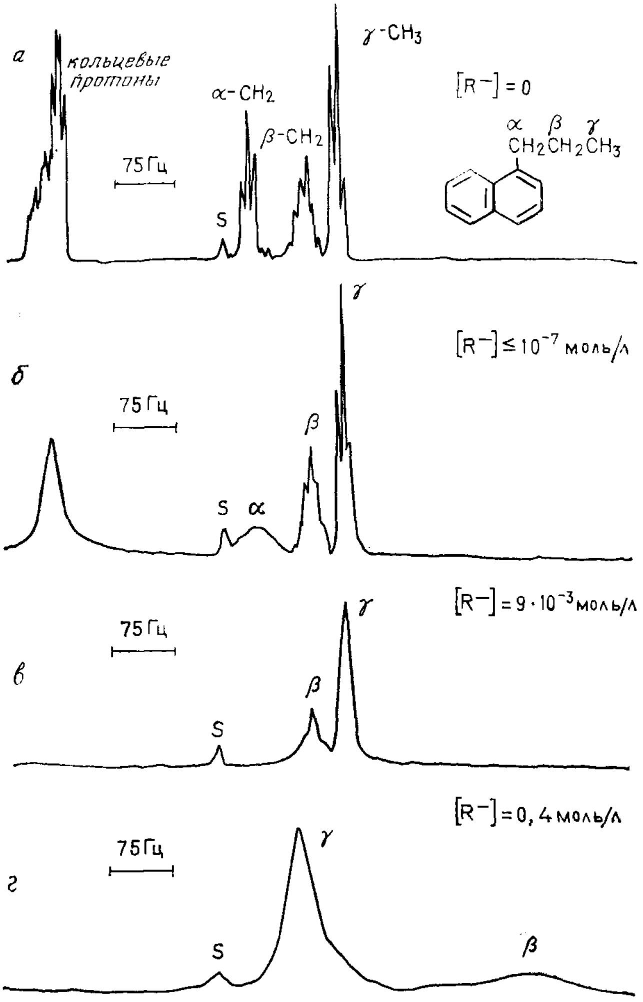


Рис. IX. 32. Спектр ЯМР ^{1}H 1-*н*-пропилнафталина в присутствии различных концентраций соответствующих анион-радикалов [R^-] (де Боер, Мак-Лин [15]).

а — г — соответствуют различным концентрациям R^-; растворитель — тетрагидрофуран-d_8; сигнал *S* обусловлен не полностью дейтерированным растворителем.

линейные комбинации $2p_z$-атомных орбиталей атома углерода:

$$\psi_\varkappa = \sum_{\mu=1}^{n} c_{\varkappa\mu}\phi_\mu$$

Можно было бы ожидать, что мультиплетная структура электронного резонанса в случае двухспиновой системы AX

(А — электронный, Х — ядерный спин) должна отражаться в расщеплении сигналов спектра ЯМР. Имеются, однако, две причины, объясняющие, почему это не так. Первая причина — это быстрая спиновая релаксация электронов, а вторая — это быстрый обмен электронов между анион-радикалами ($R^{\cdot -}$) или диамагнитными молекулами (R) в растворе. Как и в случае метанола (разд. 1 гл. VIII), имеет место усреднение по времени, и расщепления исчезают, так как электрон взаимодействует с большим числом ядер в различных спиновых состояниях. Усредненная линия ЯМР должна находиться там же, где и соответствующий сигнал диамагнитного соединения. Однако, как показывает явление контактного сдвига, этого не происходит. Причина заключается в различной населенности двух электронных собственных состояний. Поскольку разность энергии $h\nu_S$ (см. разд. 2.4) существенно больше соответствующего вклада $h\nu_I$ в ядерный резонанс, то низкоэнергетический уровень ($m_S = +1/2$) будет существенно более населен и он будет входить с существенно большим весом ($N_{+1/2} > N_{-1/2}$) при усреднении ν по времени в соответствии с уравнением

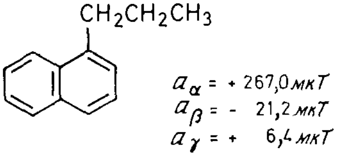
$$\tilde{\nu} = N_{+1/2}\nu_{+1/2} + N_{-1/2}\nu_{-1/2} \qquad \text{(IX. 19)}$$

Величина контактного сдвига зависит от напряженности поля и определяется выражением

$$\Delta B/B = a\gamma_e^2\hbar/4\gamma_p kT \qquad \text{(IX. 20)}$$

где γ_e и γ_p — гиромагнитные отношения для электрона и протона соответственно, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Более того, наблюдается зависимость $\tilde{\nu}$ от концентрации парамагнитных молекул. Как можно видеть, уравнение (IX. 20) позволяет *определить знак константы сверхтонкой структуры a,* чего нельзя сделать с помощью спектров ЭПР.

В качестве иллюстрации на рис. IX. 32 приведен спектр ЯМР 1-*н*-пропилнафталина (**199**) при различных концентрациях соответствующего анион-радикала.



199

Можно видеть, что константы сверхтонкой структуры a для метильных протонов и для протонов β-метиленовой группы имеют противоположные знаки, поскольку линии CH_3-групп сдвигаются в слабые поля, а линии CH_2-групп — в сильные поля. Кроме того, данные спектров подтверждают формулу (IX. 20), так как величины контактных сдвигов пропорциональны a (см. формулу **199**). Более детальное рассмотрение процессов релаксации показывает, что ширины линий также пропорциональны величинам a. Кроме того, ширины линий зависят от величины $1/r^6$, где r — расстояние

между рассматриваемым ядром и парамагнитным центром. В нашем случае этим центром является $2p_z$-орбиталь соответствующего атома углерода нафталинового кольца. Вследствие этого линии кольцевых протонов и α-метиленовых протонов особенно сильно сдвигаются и уширяются, так что они не наблюдаются в спектре *в* (рис. IX. 32). Величины константы сверхтонкой структуры, определенные в этом эксперименте, приведены рядом со структурой **199**.

Дополнительным достоинством этого метода является его *чувствительность*, которая позволяет определять очень малые константы сверхтонкой структуры, которые нельзя непосредственно измерить с помощью спектров ЭПР. В благоприятных случаях оказываются даже возможными наблюдение спектров ядерного магнитного резонанса *радикалов* и определение констант сверхтонкой структуры по величине и знаку контактных сдвигов.

5.2. Псевдоконтактное взаимодействие. Сдвигающие реагенты (шифт-реагенты)

Наряду с описанным выше механизмом взаимодействия между электронным и ядерным спинами спектры ЯМР позволяют изучать второй тип взаимного влияния, называемый *псевдоконтактным взаимодействием*, которое приводит к сдвигу линий спектра. Этот механизм эффективен в тех случаях, когда парамагнитный центр анизотропен. Такими анизотропными свойствами обладают, например, неспаренные электроны на валентных орбиталях атомов редкоземельных элементов. В протоинном резонансе это свойство проявляется в дипольном взаимодействии магнитных моментов через пространство. Величина этого взаимодействия пропорциональна выражению $(3\cos^2\theta - 1)/r^3$, где r — расстояние между рассматриваемым ядром и центром парамагнетизма, а θ — угол между эффективной осью симметрии парамагнитного момента и радиус-вектором для данного ядра. Поле диполя для аксиально-симметричного парамагнитного центра имеет форму, приведенную на рис. IX. 33.

Псевдоконтактное взаимодействие может наблюдаться как

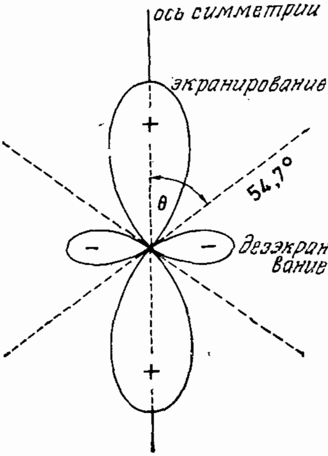


Рис. IX. 33. Магнитное поле парамагнитного центра с осевой симметрией.

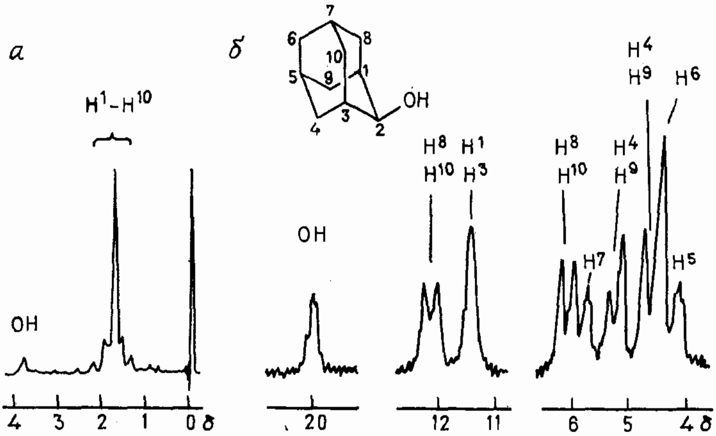
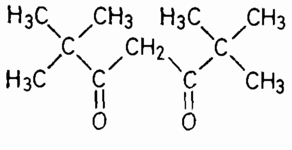


Рис. IX. 34. Спектр ЯМР ^{1}H адамантанола-2 [16].

а — нормальный спектр; *б* — спектр в присутствии трис(дипивалоилметанато)европия(III).

в *кристаллах,* так и в *растворах.* Так, было найдено, что координирование гидроксильных или аминогрупп на атоме европия (III) вызывает значительный парамагнитный сдвиг протонного резонанса соответствующего спирта или амина при добавлении хелатного комплекса **200** [*трис*(дипивалоилметанато)-Eu(III)-комплекс Eu(DPM)$_3$], образованного европием(III) с β-дикетоном, к раствору исследуемого вещества. Могут наблюдаться сдвиги как в сильные, так и в слабые поля в зависимости от знака величины ($3\cos^2\theta$ — —1). Комплексы с празеодимом и иттербием показывают аналогичные результаты. Эти вещества, называемые шифт-реагентами, нашли широкое применение, так как они позволяют существенно упростить сложные спектры, в которых имеется перекрывание большого числа сигналов. Эффект до некоторой степени аналогичен влиянию полей B_0 с большой напряженностью, например полей сверхпроводящих соленоидов. При использовании шифт-реагентов существенно возрастает объем спектральной информации, особенно в случае насыщенных соединений, например в спектре адамантанола-2 (рис. IX. 34). Здесь удалось выявить все протоны и все геминальные константы спин-спинового взаимодействия, имеющие наибольшие значения из всех возможных констант в этом соединении. Отметим, что при использовании европия уширения линий, вызванные парамагнитным моментом, относительно невелики.



200

Причина наблюдаемых эффектов состоит в образовании комплекса между сдвигающим реагентом, в котором катион лантаноида обладает свободной координационной вакансией, и субстратом. Наблюдаемый спектр будет представлять собой усреднение по спектрам свободного соединения и комплекса. Лантаноиды различаются по знаку поля соответствующего диполя. Мы находим его для Eu(III) по схеме, приведенной на рис. IX. 33, а для Pr(III) применима та же схема, но с обратными знаками. Для напряженности возникающего поля важное значение имеет основность комплексующейся группы субстрата, при этом был установлен следующий ряд: $—NH_2 > —OH > > C=O > —COOR > CN$. Кислотные группы часто приводят к разложению лантаноидиых комплексов и поэтому обычно не исследуются (см., однако, табл. IX. 2). Кроме того, в случае насыщенных и ненасыщенных углеводородов сдвигающие реагенты не дают существенного упрощения спектров, так как эти вещества не образуют комплексов. Впрочем, в последнее время для олефинов и ароматических соединений удалось наблюдать индуцированные лантаноидами сдвиги при использовании в качестве вспомогательных реактивов солей серебра. Собственные сигналы протонов сдвигающих реагентов обычно не мешают, так как они сдвигаются в противоположном направлении. Кроме того, следует учитывать, что концентрации сдвигающих реагентов обычно невелики (см. табл. IX. 2).

Индуцированнные лантаноидами сдвиги резонансных сигналов (^1H или ^{13}C) субстратов, называемые LIS-величинами *, описываются соотношением

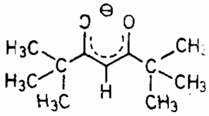
$$\Delta_i = K \frac{3\cos^2\theta - 1}{r_i^3} \qquad (IX.21)$$

где K — некая константа, характеризующая возникающий комплекс. Величина K подбирается эмпирически. Уравнение (IX. 21) дает возможность на основании Δ_i-величин ядер ^1H и ^{13}C определить геометрические факторы, т. е. установить структуру соединения. При этом предполагается, что контактный вклад и вклад, вызванный неаксиальностью комплекса, пренебрежимо малы. Количественный расчет индуцированных сдвигов дает возможность использовать этот прием в конформационном анализе. На практике однако чаще используют качественный, чисто эмпирический подход, позволяющий решить различные стереохимические проблемы. Так, из рис. IX. 35 видно, что сдвиги резонансных сигналов олефиновых и метиленовых протонов в обоих изомерных эфирах бицикло[4,4,1]ундека-1,3,5-триен-11-карбоновой кислоты настолько характеристичны, что становится

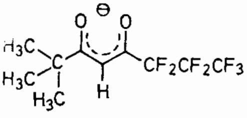
* LIS — сокращение от английского названия этого понятия *l*anthanide *i*nduced *s*hifts. — *Прим. перев.*

Таблица IX. 2. Наиболее часто используемые сдвигающие реагенты и их свойства

Анионы



DPM⁻



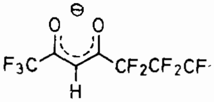
FOD⁻

ДРМ⁻ — дипивалоилметанато-; FOD⁻ — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандиионато-

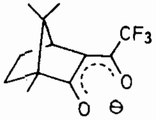
Катионы

Eu^{3+} (^1H)
Pr^{3+} (^1H, ^{13}C)
Yb^{3+} (^{13}C)

Хиральные лиганды



DFHD⁻

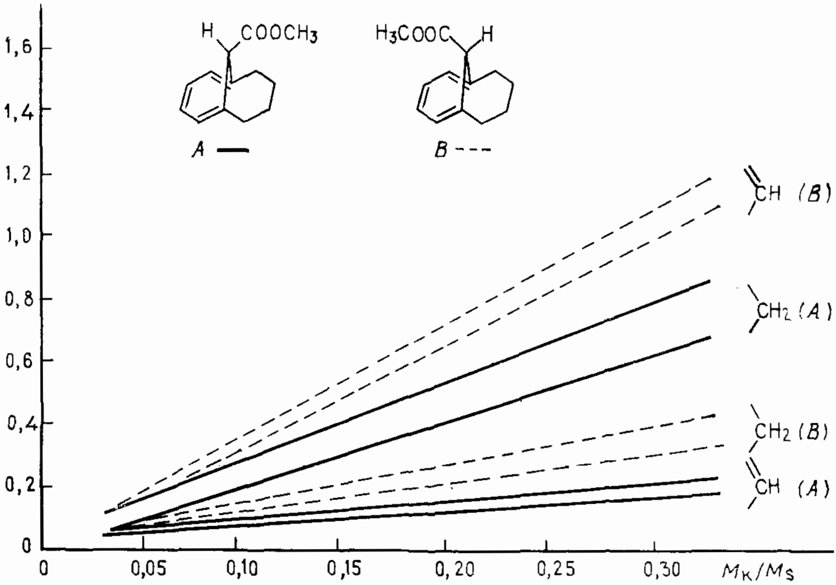


FACAM⁻

DEHD⁻ — 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-декафтор-2,4-гептандион; FACAM — 3-трифторацетил-D-камферато

Свойства

DPM	FOD
Хорошо растворим в органических растворителях	Отличная растворимость в органических растворителях, можно получить концентрированные растворы; достижимо хорошее разрешение
Высокая комплексующая способность по отношению к сильным основаниям	Эффективно образует комплексы с сильными основаниями
Менее высокая способность образовывать комплексы со слабыми основаниями	Хорошее комплексообразование со слабыми основаниями
Сигнал *трет*-бутильной группы вблизи от сигнала ТМС, большей частью в более сильных полях	Сигнал *трет*-бутильной группы может попасть в область алифатических протонов. Концентрация растворенного вещества оказывает небольшое влияние
Конформационное состояние субстрата не изменяется	Конформационное состояние субстрата может существенно измениться
Нестабильно по отношению к слабым кислотам, фенолам, карбоновым кислотам	Стабильно по отношению к слабым кислотам



'ис. IX. 35. *Псевдоконтактные сдвиги, индуцированные при добавлении* :u(FOD)₃, в спектре ЯМР ¹H *экзо-* и *эндо*-изомеров 11-карбометоксибицик-o[4,4,1]ундека-1,3,5-триена (Фишер [*Fisher H.*, Diplomarbeit Universität Köln, 978]).

еличина M_K/M_S соответствует молярному соотношению $Eu(FOD)_3$/субстрат. Ком-ıексообразование происходит по эфирной группе.

озможным чисто эмпирическое установление структуры изомера.

Сравнительно недавно для определения оптической частоты месей энантиомеров были использованы лантаноидные комп-ексы с хиральными лигандами. Аналогично случаю растворов иастереомеров (разд. 2 гл. VI) для диастереомерных комплек-эв D- и L-изомеров получаются разные сигналы, если применять ıифт-реагент с оптически активными лигандами.

В настоящее время используются комплексы различных лан-аноидов с разнообразными лигандами. Наиболее часто исполь-уемые лиганды и катионы, а также их свойства приведены в абл. IX. 2.

6. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЧАСТИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Как было отмечено ранее, броуновское движение молекул жидкости приводит к усреднению прямых диполь-дипольных заимодействий между отдельными ядерными моментами и к меньшению их до нуля; таким образом, дипольные взаимодей-твия могут только повлиять на релаксацию. Было установлено,

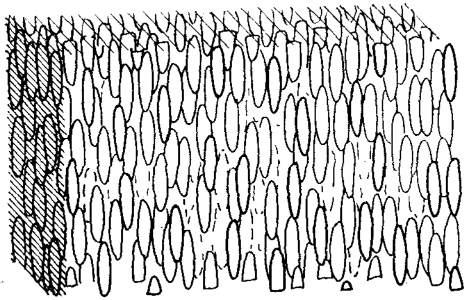
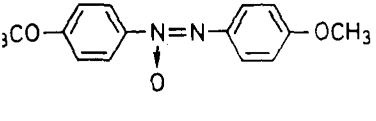
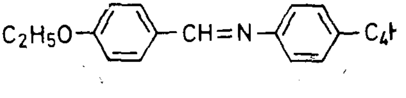


Рис. IX. 36. Структура нематической фазы

что некоторые вещества при использовании их в качестве растворителя внутри определенного интервала температур способны ограничивать броуновское движение молекул растворенного вещества и определенным образом ориентировать эти молекулы в растворе. Такие вещества называются *жидкими кристаллами*; особый интерес для ЯМР представляет *нематическая фаза* этих веществ. Жидкие кристаллы, если они находятся в жидком состоянии при температурах, на 20—40 °С превышающих температуру плавления, обнаруживают упорядоченность, отдаленно напоминающую структуру твердого тела. Выше *точки просветления* поведение жидких кристаллов становится полностью аналогичным поведению других жидкостей. В частности, в нематической фазе жидких кристаллов индивидуальные молекулы (рис. IX. 36), которые имеют стержнеподобную форму, расположены преимущественно параллельно. К этому типу молекул относятся, например, 4,4-диметоксиазоксибензол (**201**) и N-(этоксибензилиден-4-бутиланилин (**202**).



201



202

Для спектров ЯМР существенно, что молекулы растворенного вещества, помещенного в нематическую фазу, сами принимают определенную ориентацию в жидком кристалле. Однако положение молекул растворенного вещества не жестко фиксировано, и они могут двигаться поступательно и вращательно. Впрочем, эти движения не полностью свободны, как в обычной изотропной жидкости, но ограничены структурой жидкого кристалла. Степень упорядоченности растворенного вещества относительно мала, но она достаточна для того, чтобы вызвать появление прямых диполь-дипольных констант между протонами при измерении спектров ЯМР соединений в подобном анизо-

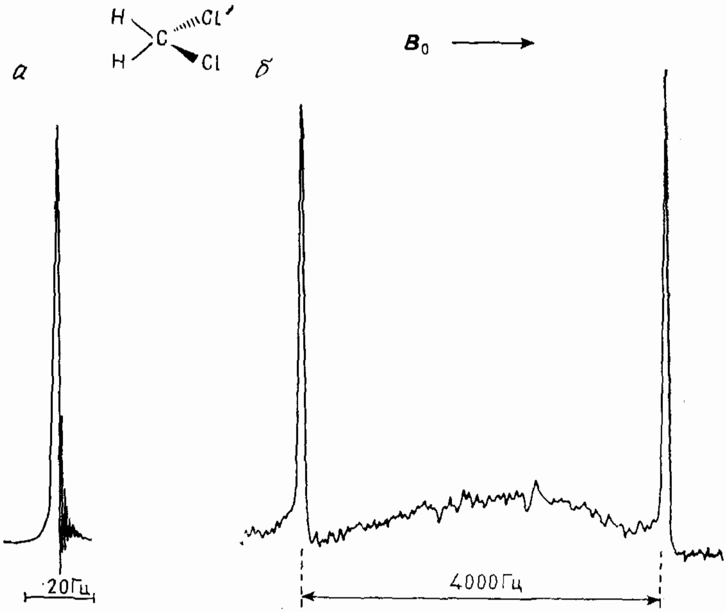


Рис. IX.37. Спектр ЯМР ^{1}H метиленхлорида в изотропном (*а*) и анизотропном (*б*) окружении (растворитель **202** в нематической фазе).

тропном окружении. *Межмолекулярные взаимодействия*, напротив, усредняются полностью, так как молекулы растворенного вещества диффундируют в растворе. Межмолекулярные взаимодействия проявляются только в твердом теле.

Дипольные взаимодействия между ядерными спинами приводят к дополнительному расщеплению линий спектра. Это показано на рис. IX.37 для простого случая A_2-системы протонов метиленхлорида. В изотропных жидкостях получился бы синглет; в данном же случае при использовании соединения **202** в качестве растворителя наблюдают расщепление порядка 4000 Гц.

Для того чтобы понять это явление, вспомним, как выглядит диаграмма энергетических уровней системы A_2 (см. рис. V.2). При использовании функции симметрии получим антисимметричное состояние и три симметричных собственных состояния, *связанные вырожденными переходами* $E_2 \to E_1$ и $E_4 \to E_2$ (рис. IX.38, *а*). Взаимодействие двух ядерных спинов μ_1 и μ_2, разделенных расстоянием r_{12}, вызывает либо стабилизацию, либо дестабилизацию собственных состояний спиновой системы. Энергия взаимодействия задается выражением *

$$E = \mu_1\mu_2/r_{12}^3 - 3(\mu_1 r_{12})(\mu_2 r_{12})/r_2^5 \qquad \text{(IX.22)}$$

* Здесь и далее множитель $\mu_0/4\pi$ опускается.

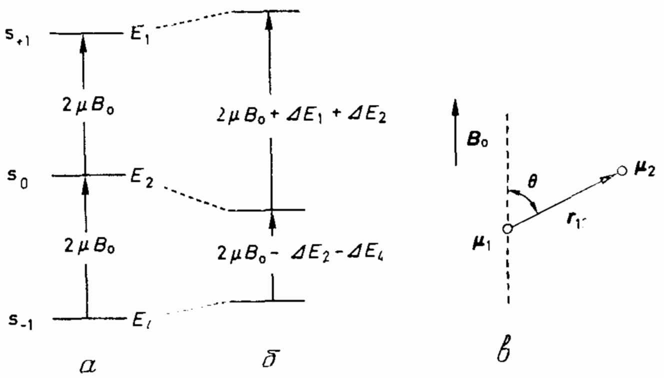


Рис. IX. 38. Диаграмма энергетических уровней ориентированной системы A_2.

где r_{12} — радиус-вектор между двумя ядрами (см. рис. IX. 38, *в*). Используя соотношение (I. 2), можно преобразовать уравнение (IX. 22) в квантовомеханический оператор Гамильтона:

$$\mathscr{H}_{12} = \gamma_1\gamma_2\hbar^2 \frac{\hat{I}_1\hat{I}_2}{r_{12}^3} - \frac{3\left(\hat{I}_1 r_{12}\right)\left(\hat{I}_2 r_{12}\right)}{r_{12}^5} \qquad \text{(IX. 23)}$$

Если применить этот оператор к симметричным волновым функциям $\alpha\alpha$, $(\alpha\beta + \beta\alpha)/2$, $\beta\beta$, то точный расчет в предположении $\mu_1 = \mu_2$ (т. е. для случая эквивалентных ядер) приводит к дестабилизации состояний (1) и (4) на величину $\Delta E_{1,4}$:

$$\Delta E_{1,4} = (1/4)\,\gamma^2\hbar^2\,(3\cos^2\theta - 1)\,r_{12}^{-3} \qquad \text{(IX. 24)}$$

и к стабилизации состояния (2) на величину ΔE_2:

$$\Delta E_2 = (1/2)\,\gamma^2\hbar^2\,(3\cos^2\theta - 1)\,r_{12}^{-3} \qquad \text{(IX. 25)}$$

Угол θ (см. рис. IX. 38) соответствует углу между радиус-вектором r_{12} и направлением внешнего магнитного поля B_0. Тогда резонансы будут происходить при частотах

$$\nu = \nu_0 \pm 3/4\gamma^2\,(h/4\pi^2)\,(3\cos^2\theta - 1)\,r_{12}^{-3} \qquad \text{(IX. 26)}$$

или $\quad \nu = \nu_0 \pm (3/2)\,D_{12} \qquad$ (IX. 27)

если использовать следующее обозначение для констант диполь-дипольного взаимодействия D_{ij} между двумя протонами:

$$D_{ij} = (-\,h\gamma^2/4\pi^2)\,(1/2)\,(3\cos^2\theta - 1)\,r_{ij}^{-3} \qquad \text{(IX. 28)}$$

Далее, если определить степень ориентированности межъядерного вектора с помощью соотношения

$$S_{ij} = (1/2)\,(3\cos^2\theta - 1) \qquad \text{(IX. 29)}$$

тогда $\quad D_{ij} = (-\,h\gamma^2/4\pi^2)\,S_{ij}r_{ij}^{-3} \qquad$ (IX. 30)

Аналогичные результаты получают для изолированной системы A_2 в твердом теле.

Как показывает уравнение (IX. 30), расщепление зависит от расстояния между ядрами r_{12}. Если бы существовал независимый метод для расчета величин S_{ij}, то можно было бы получить межъядерное расстояние непосредственно из экспериментальных значений дипольных констант. Однако это не так, и в системе A_2 имеется одна наблюдаемая величина при двух неизвестных: S_{12} и r_{12}. Иными словами, дипольная константа в противоположность скалярной константе не является молекулярной константой и величина 4000 Гц, измеренная по расщеплению в метиленхлориде (см. рис. IX. 37), что, согласно уравнению (IX. 23), соответствует величине D_{12}, равной 1333 Гц, зависит от температуры, концентрации и используемой нематической фазы, так как эти характеристики определяют степень ориентации. Поэтому в каждом новом эксперименте величина расщепления изменяется.

Для более сложных молекул, в которых имеется большее число независимых диполь-дипольных взаимодействий, обычно появляется достаточно данных для определения как расстояния, так и ориентации какой-либо пары ядер. Кроме того, можно определять валентные углы. В последние годы спектроскопия ЯМР ориентированных молекул стала важным методом структурного анализа, дополняющим такие хорошо известные методики, как микроволновая спектроскопия, электронография и рентгенография, особенно в тех случаях, когда можно включить в анализ расщепления линий, обусловленные присутствием ядер ^{13}C. Эти данные также дают информацию о геометрии углеродного остова, что, очевидно, представляет больший интерес, чем только протонные геометрические параметры. Вероятно, наиболее важный аспект рассматриваемой методики состоит в том, что она позволяет получить информацию о структуре молекул в жидкости.

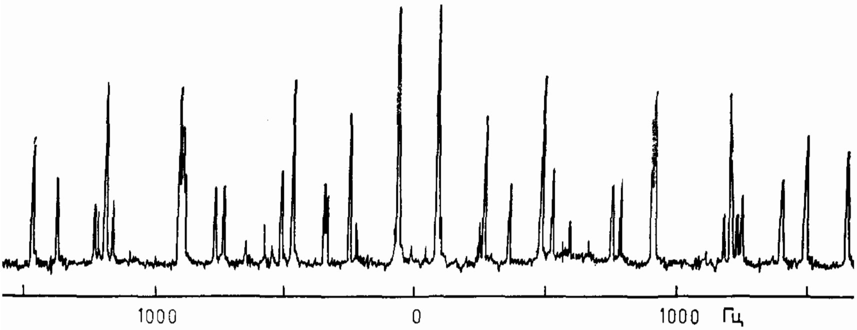


Рис. IX. 39. Спектр ЯМР ^1H частично ориентированного бензола (Саупе [17]).

Уникальной особенностью спектров ЯМР частично ориентированных молекул является отмеченный ранее факт, что константы спин-спинового взаимодействия между эквивалентными ядрами становятся измеримыми. Частично ориентированный бензол имеет особенно впечатляющий спектр: в нем обнаруживается более 50 линий (рис. IX. 39). Высокая симметрия этой системы существенно расширяет возможности спектрального анализа, проводимого с помощью гамильтониана, введенного в гл. V, в котором в дополнение к скалярному спин-спиновому взаимодействию учтены диполь-дипольные взаимодействия. В этом случае получим

$$\mathscr{H} = \sum \nu_i \hat{I}_z(i) + \sum_{i<j}\sum (J_{ij} + 2D_{ij}) \hat{I}_z(i) \hat{I}_z(j) + \\ + \sum_{i<j}\sum (J_{ij} - D_{ij}) (\hat{I}_x(i) \hat{I}_x(j) + \hat{I}_y(i) \hat{I}_y(j)] \qquad \text{(IX.31)}$$

Резонансные частоты ν_i отличны от частот, которые наблюдаются в изотропной фазе, что вызвано влиянием анизотропии констант экранирования. Кроме того, J_{ij} в матрице гамильтониана нужно заменить в диагональных элементах на $J_{ij} + D_{ij}$, а в недиагональных элементах — на $J_{ij} - D_{ij}$. В принципе скалярные взаимодействия могут определяться непосредственно из анализа, основанного иа уравнении (IX. 31). Однако можно упростить задачу, если использовать данные анализа спектров в изотропной фазе. Важно отметить, что с помощью спектров ЯМР частично ориентированных молекул можно определить абсолютные знаки скалярных констант спин-спииового взаимодействия, если ввести предположение о преимущественной ориентации на основании известной молекулярной структуры. Наконец, следует подчеркнуть, что относительно простая форма оператора Гамильтона появляется только в том случае, если *межмолекулярные* диполь-дипольные взаимодействия могут быть исключены как следствие быстрых процессов диффузии в жидком кристалле. Заметим, что эти процессы отсутствуют в твердом теле. Кроме того, спектр самой жидкокристаллической фазы не наблюдается, или, точнее говоря, он исчезает в шумах. Это объясняется относительно высокой степенью упорядоченности, которую обнаруживают сами жидкие кристаллы во внешнем поле B_0, н большим числом протонов в этих молекулах. В результате тонкая структура спектров исчезает.

7. ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Как подчеркивалось в гл. I, настоящая книга посвящена главным образом спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Таким образом, приложения ЯМР к твердым телам при наличии диполь-дипольных спин-спиновых взаимодействий (см. разд. 2.4

гл. IV) подробно рассматриваться не будут. Однако существенный прогресс, достигнутый в этой области за последние десять лет и связанный с внедрением новой экспериментальной техники, заставляет нас, хотя бы в очень сжатой и неполной манере, сделать краткий обзор этой области исследований, чтобы проинформировать читателя о новых разработках.

В последнем разделе было уже показано, каким образом *внутримолекулярные* диполь-дипольные взаимодействия усложняют спектры ЯМР даже для простых молекул. В твердом теле, где также существенны и *межмолекулярные* взаимодействия, наблюдаются обычно широколинейные спектры без какой-либо заметной структуры. Как следствие этого, вся информация о локальном окружении ядер, например о химических сдвигах или константах спин-спинового взаимодействия, утрачивается.

Для сужения линий в твердых телах используются два подхода: первый — *вращение под магическим углом* и второй — *импульсный ЯМР в твердых телах*. В первом случае используется тот факт, что вращение образца вокруг оси, образующей угол 54°44′ с осью магнитного поля (этот угол называется *магическим*), в результате особого вида гамильтониана приводит к исчезновению дипольных взаимодействий. Это следует из зависимости $\cos\theta_{ij}$ от времени, наблюдающейся в такого рода экспериментах (θ_{ij} — угол между межъядерным радиус-вектором и внешним полем; см. рис. IX. 38). При этом в выражении для дипольного взаимодействия появляется множитель $(3\cos^2\beta - 1)$; если $\beta = 55°44'$, это выражение обращается в нуль, так как $\cos^2 54°44' = 1/3$.

Кроме того, можно показать, что вследствие усреднения по времени другие анизотропные характеристики твердого образца, например анизотропия химического сдвига, становятся равными нулю или настолько малыми, что ими можно пренебречь. Теоретическое рассмотрение показывает, что оператор Гамильтона, соответствующий центральной части спектра, в случае быстрого вращения под магическим углом фактически идентичен эффективному гамильтониану в жидкой фазе. На практике используются скорости вращения до 10 кГц, и пример использования этой техники дан на рис. IX. 40.

Во втором методе процесс усреднения во времени вызывается серией ВЧ-импульсов, которые организованы таким образом, что ядерные спины прецессируют вокруг магического угла (сужение типа опрокидывания спинов). Типичная четырехимпульсная последовательность 90°-импульсов, известная под названием WAHUHA *, представляет собой последовательность импульсов: $P_{x'} - 2\tau - P_{-x'} - P_{y'} - 2\tau - P_{-y'} - \tau$, где P_i — вращение

* По начальным буквам фамилий изобретателей: *W*augh, *H*uber, *H*aeberlen.

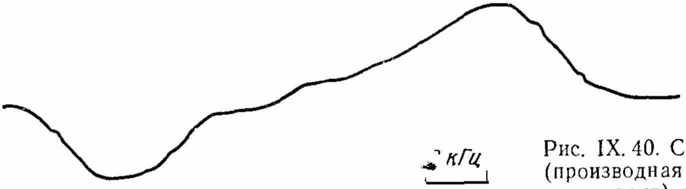


Рис. IX. 40. Спектр ^{19}F-ЯМР (производная от функции поглощения) поликристаллического гексафторфосфоната кальция (KPF_6) (Эндрью и сотр. [18]).

Верхний спектр получен для неподвижного образца; нижний спектр записан для образца, вращающегося со скоростью 8 кГц вокруг магической оси; в нижнем спектре обнаруживается дублетная структура, вызванная косвенным спин-спиновым взаимодействием ядер ^{19}F и ^{31}P.

вокруг i-й оси вращающейся системы координат. Как показано на рис. IX. 41, по окончании полного цикла намагниченность в течение равных промежутков времени будет оказываться направленной вдоль каждой из осей и дипольные взаимодействия усреднятся до нуля. Вся последовательность имеет продолжительность 6τ, и это время должно быть мало по сравнению с T_2. Кроме того, ширина импульса t_p должна быть мала по сравнению с τ. Типичные значения τ составляют 10 мкс, и $t_p \leqslant \leqslant 1$ мкс. Заметим, что при таком эксперименте анизотропия химического сдвига не устраняется, и она может быть измерена.

Наконец, был предложен метод, основанный на двойном резонансе и позволяющий наблюдать в твердом теле сигналы даже «слабочувствительных» ядер. В типичном органическом твердом теле менее чувствительное ядро, называемое «редким спином» I (^{13}C), окружено «распространенными спинами» S, имеющими высокую чувствительность (^1H). Обе спиновые системы связаны дипольными взаимодействиями. Если ввести спиновые температуры θ_I и θ_S, соответствующие больцмановским распределениям в обеих спиновых системах, то можно показать, что изменение температуры θ_S при облучении спинов

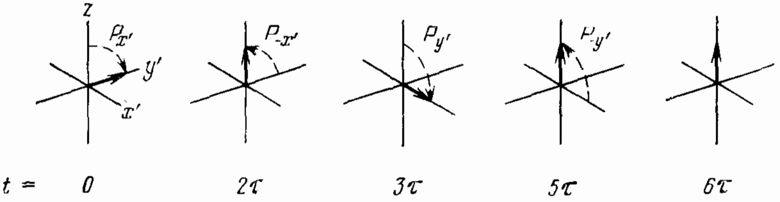


Рис. IX. 41. Импульсная последовательность WAHUHA для сужения линий в твердых телах при спиновом опрокидывании (Уо и сотр. [19]).

S влияет на θ_I и наоборот. При этом между обоими спиновыми резервуарами устанавливается тепловой контакт за счет диполь-дипольного взаимодействия.

При облучении спинов S спины I «нагреваются», а намагниченность спинов S уменьшается. Аналогично можно поляризовать редкие спины путем спинового переноса от распространенных спинов и наблюдать резонанс спинов I при одновременной развязке от распространенных спинов, с тем чтобы устранить дипольное уширение линий. Используя эту технику, которая называется *кросс-поляризацией*, удалось, например, четко различить два резонансных сигнала в твердом адамантане.

8. ЯМР-ИНТРОСКОПИЯ

До сих пор рассматривались спектры ЯМР, которые дают информацию об индивидуальных молекулах в жидкостях или в твердых телах (см. разд. 7). В этом смысле спектры ЯМР могут рассматриваться как изображения (или образы) молекул, поскольку спектроскопист проводит мысленное преобразование записанных спектров (химических сдвигов, констант спин-спинового взаимодействия, времен релаксации и т. д.) в некий образ молекулы, большей частью в виде структурных формул.

В последние годы был предложен другой тип создания ЯМР-образов, позволяющий изучать структуры на надмолекулярном уровне и непосредственно из спектральных данных получать реальное двумерное изображение объекта. Эта область, называемая ЯМР-интроскопией (другие названия: ЯМР-цойгматография *, *спиновая картография*), открывает широкие перспективы для использования в биологии и даже в медицине, и необходимо, по-видимому, обсудить эти новые направления, чтобы дать представление о лежащих в их основе принципах.

В 1973 г. Лаутербур впервые получил ЯМР-образ с помощью наложения градиента поля ΔB на образец. В этом эксперименте ядра в различных участках пространства будут испытывать воздействие различных внешних полей $B_0 + \Delta B$, соответственно их резонансные частоты будут различаться. Другими словами, градиент поля приводит к химическому сдвигу между ядрами, которые в обычном эксперименте ЯМР были бы изохронными.

Если ширина отдельной резонансной линии мала по сравнению с градиентом поля, то можно выделить сигналы различных участков образца, а более точно — сигналы ядер, находящихся в различных плоскостях, перпендикулярных к направлению градиента. Тогда график интенсивности сигналов даст информацию о пространственном распределении спинов.

* От греческого ζευγμα, означающего «то, что соединяет вместе».

Одним из первых ЯМР-образов, созданных с помощью этой техники, было изображение двух капилляров с внешним диаметром 1 мм, наполненных водой и помещенных в ампулу со смесью H_2O и D_2O (с внешним диаметром 5 мм). Построение двумерной картины этого образца по получаемым сигналам ЯМР ^1H схематически представлено на рис. IX. 42. Реально получаемая картина представлена на рис. IX. 43. В рассмотренном примере ЯМР-данные были обработаны с помощью компьютера с использованием программы, реконструирующей изображение и позволяющей печатать карту спиновой плотности протонов образца. Оба капилляра хорошо видны.

В последние годы техннка интроскопии получила дальнейшее развитие. Если использовать альтернирующие градиенты поля вдоль ортогональных направлений, то на пересечении трех узловых плоскостей этих градиентов возникает объем пространства, проявляющийся в ЯМР-спектре. Сигнал от локализуемого таким образом объема образца детектируется; в то же время сигналов от других участков образца не возникает; перемещая эту чувствительную точку по объекту, можно получить данные, необходимые для построения его полного изображения. Аналогично если использовать два зависящих от времени градиента, то при детектировании сигналов ЯМР с помощью фурье-преобразования появляется «чувствительная» линия, что дает возможность существенно снизить время эксперимента. Наконец, полученные данные обрабатываются с помощью компьютера с целью построения изображения. В качестве примера, иллюстрирующего недавний прогресс в этой области, на рис. IX. 44 приведено изображение сечения целого лимона. Итак, сделанное нами ра-

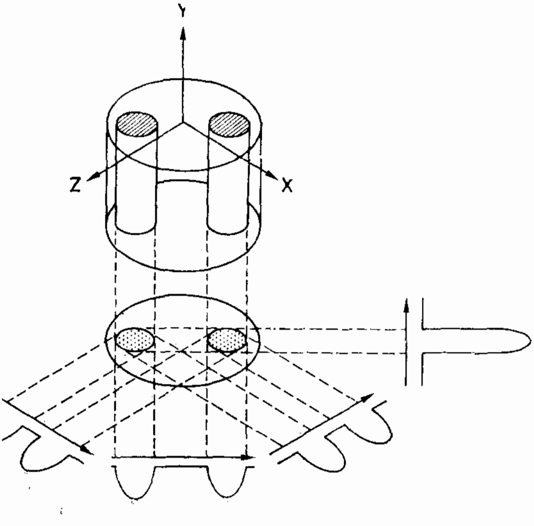


Рис. IX. 42. Принципиальная схема ЯМР-исследования двух капилляров с H_2O в четырех различных экспериментах с градиентами поля в направлениях, указанных стрелками (Лаутербур [20]).

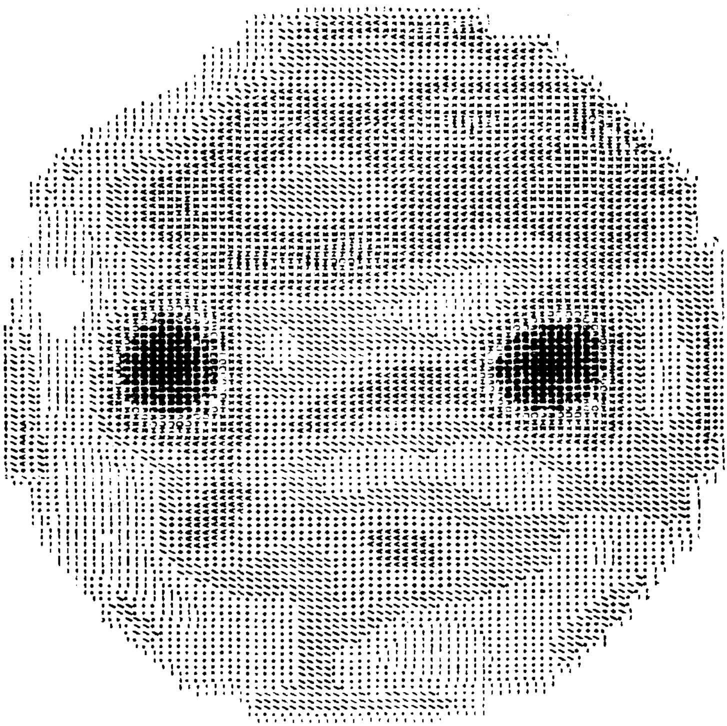


Рис. IX. 43. ЯМР-изображение, полученное в результате исследования, показанного схематически на рис. IX. 37 (Лаутербур [21]).

Два капилляра диаметром 1 мм, заполненные водой, были помещены в цилиндрическую ампулу с внутренним диаметром 4,2 мм, которая содержала смесь H_2O и D_2O.

нее сравнение ЯМР с фотоаппаратом действительно оправдывается!

Важно заметить, что ЯМР-изображение внутренней структуры этих и других объектов может быть получено без нарушения их целостности. Указанная техника, таким образом, аналогична рентгенографии. Однако в отличие от рентгена магнитные и ВЧ-поля, насколько сейчас известно, не оказывают вредного влияния на клетки, и это позволяет рассматривать ЯМР-интроскопию как решающий метод для биологии и медицины. Уже были изучены отдельные части человеческого тела и опробованы магниты для съемки человеческого тела *. Кроме резонансных частот в ЯМР-интроскопии могут быть использованы либо другие ЯМР-свойства протонов, например времена релаксации,

* О позднейших достижениях и вообще более полно о теории, технике и приложениях ЯМР-интроскопии см. в книге: *Mansfield P., Morris P. G.* NMR Imaging in Biomedicine, Acad. Press, N. Y., 1982. — *Прим. перев.*

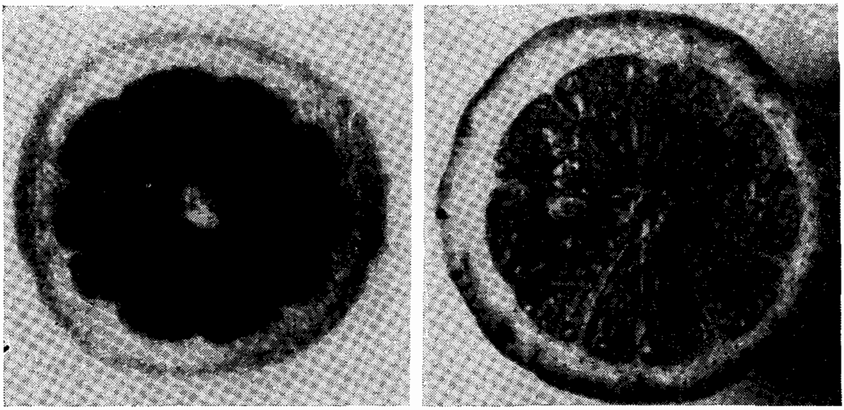


Рис. IX. 44. Слева: ^1H-ЯМР-изображение поперечного сечения лимона диаметром примерно 7 см. (С разрешения Эндрью и сотр. [22]).

Толщина поперечного слоя, соответствующая изображению, составляет около 2 мм. Время записи — 5 мин, разрешение — около 0,5 мм. Изображение обнаруживает интенсивные сигналы от жидкости, находящейся в сегментах лимона, и более слабые сигналы от кожуры. Хорошо разрешены твердые перегородки, разделяющие сегменты. Справа: фотография среза того же лимона. Срез сделан уже после того, как было получено ЯМР-изображение. Обратите внимание на зернышко, видимое также на ЯМР-изображении.

либо вообще другие детектируемые в ЯМР ядра, такие, как ^{19}F или ^{31}P. К настоящему времени удалось с помощью ЯМР обнаружить раковые опухоли в живых тканях, и в ближайшем будущем можно ожидать появления новых успешных областей применения ЯМР-интроскопии.

Литература *

1. Varian Assosiates, Palo Alto, Calif
2. *Johnson L. F.*, Anal. Chem., **43**, 28A (1971).
3. *Anet F. A. L.*, *Bradley C. H.*, *Bradley M. A.*, *Brown M. A.*, *Mock W. L.*, *McCausland J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7782 (1969).
4. *Vogel E.*, *Klärner F.-G.*, personal communication; Klärner F.-G., Dissertation, Cologne, 1968.
5. *Günther H.*, *Wenzl R.*, *Grimme W.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3808 (1969).
6. *Hoffman R. A.*, *Forsen S.* См. Б74, т. 1.
7. *Forsen S.*, *Hoffman R. A.*, J. Chem. Phys., **39**, 2892 (1963).
8. Technical Bulletin, Joel-Kontron Co., Munich, BRD.
9. *Pawliczek J. B.*, *Günther H.*, Tetrahedron, **26**, 1755 (1970).
10. *Olah G. A.*, *White A. M.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5801 (1969).
11. *Ernst R. R.*, J. Chem. Phys., **45**, 3845 (1966).
12. *Philipsborn W. V.*, Angew. Chemie, **83**, 470 (1971).
13. *Bargon J.*, *Fischer H.*, *Johnsen U.*, Z. Naturforsch., **22a**, 1551 (1967).
14. *Closs G. L.*, *Closs L. E.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4549 (1969).
15. *De Boer E.*, *McLean C.*, Mol. Phys., **9**, 191 (1966).

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

16. Technical Bulletin, No. 4, Varian Associates, Palo Alto, Calif.
17. *Saupe A.*, Angew. Chemie, **80**, 99 (1968).
18. *Endrew E. R., Firth M., Jasinski A., Randall P. J.*, Phys. Lett., **31A**; 446 (1970).
19. *Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U.*, Phys. Rev., Letters, **20**, 180 (1968).
20. *Lauterbur P. C.*, Nature, **242**, 190 (1973).
21. *Lauterbur P. C.*, Pure Appl. Chem., **40**, 149 (1974).
22. *Endrew E. R.*, private communication.

Рекомендуемая литература

Учебники: Б37, Б40, Б41, Б50, Б52.

Обзорные статьи

а) *Johnson L. F.*, Superconducting Magnets (ссылка [2], см. выше).
б) *Hoffman R. A., Forsen S.*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Double and Multiple Resonance. См. Б74, т. 1.
в) *Philipsborn W. V.*, Methoden and Anwendungen der Kernmagnetischen Doppelresonanz. Angew. Chem., **83**, 470 (1971); Angew. Chem. Int. Ed., **10**, 472 (1971).
г) *Reynolds G. F.*, Nuclear Magnetic Resonance Using Weak Perturbing Fields, J. Chem. Educ., **54**, 390 (1977).
д) *Kennwell P. D.*, Applications of the Nuclear Overhauser Effects in Organic Chemistry, J. Chem. Educ., **47**, 278 (1970).
е) *Bachers G. E., Schaefer T.*, Applications of the Intramolecular Nuclear Overhauser Effect in Structural Organic Chemistry, Chem. Rev., **71**, 617 (1971).
ж) *Bremser W., Hill H. P. W., Freeman R.*, Die Technik der Fourier Transformation in der hochauflosenden Kernresonanzspektroskopie, Messtechnik, 14 (1971).
з) *Cooper J. W.*, The Computer in Fourier — Transform NMR. См. Б75, т. 2.
и) *Pine S. H.*, Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization, J. Chem. Educ., **49**, 664 (1972).
к) *Seifert K.-G.*, Chemische induzirte dynamische Kernspin-Polarization (CIDNP), Chem. Unserer Zeit, **10**, 84 (1976).
л) *Lawler R. G.*, Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. См. Б74, т. 9.
м) *Spencer T. S., O'Donnel C. M.*, CIDNP Experiment Using a Permanent Magnet, J. Chem. Educ., **50**, 152 (1973).
н) *Ammon R. V., Fischer R. D.*, Verschiebungsreagentien in der NMR-Spectroscopie, Angew. Chemie, **84**, 737 (1972); Angew. Int. Ed., **11**, 675 (1972).
о *Petersen M. R., Jr., Wahl G. H., Jr.*, Lanthanide NMP Shift Reagents, J. Chem. Ed., **49**, 790 (1972).
п) *Hofer O.*, The Lanthanide Induced Shift Technique, Application in Conformational Analysis. In: N. L. Allinger and E. L. Eliel (Editors), Topics in Stereochemistry, vol. 2, Interscience, N. Y., 1969.
р) *Reuben J.*, Paramagnetic Lanthanide Shift Reagents in NMR-Spectroscopy, Principles, Methodology and Applications. См. Б74, т. 9.
с) *Saupe A.*, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der flussigen Kristall, Angew. Chem., **80**, 9 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. **7**, **97** (1968).
т) *Diehl P., Khetrapal C. L.*, NMR Studies of Molecular Oriented in the Nematic Phase of Liquid Srystals. In: B76, t. 1.
у) *Khetrapal C. L., Kunwar A. C., Tracey A. S., Diehl P.*, Nuclear Magnetic Resonance Studies in Lyotropic Liquid Crystals. См. Б76, т. 9.
ф) *Nachod F. C., Zuckerman I. J.* (Editors), Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 4, Academ. Press, N. Y., 1971.

Глава X

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ФТОРА-19 И УГЛЕРОДА-13

В предыдущих главах внимание было сосредоточено почти исключительно на ЯМР протонов. В этой главе мы дадим общий обзор спектроскопии фтора-19 и углерода-13.

Спектроскопия ЯМР ^{19}F начала развиваться одновременно со спектроскопией протонного магнитного резонанса, а поскольку магнитные свойства ядер ^{19}F и ^{1}H близки, экспериментальные методы их наблюдения также различаются мало. Метод же ЯМР ^{13}C лишь совсем недавно стал рутинным, и его значение для органической химии продолжает возрастать. Это различие в ходе развития методов объясняется тем, что магнитные свойства ядра ^{13}C значительно менее благоприятны для экспериментов по ЯМР, чем свойства протона. Сравнительные данные приведены в табл. X. 1.

Все три ядра имеют спиновое квантовое число $I = 1/2$, и поэтому теоретические трактовки их спектров полностью аналогичны. Что касается чувствительности методов и природного содержания изотопов, то они одинаковы для ядра ^{19}F и протона.

Ядро ^{13}C имеет в этом отношении ряд недостатков. Его природное содержание и чувствительность при обнаружении в экспериментах по ЯМР значительно ниже, чем для двух других ядер. В сравнении с протоном чувствительность детектирования резонансных сигналов ^{13}C понижена примерно в 5600 раз. Однако следует особо подчеркнуть, что низкое природное содержание изотопа ^{13}C имеет и благоприятный аспект. В противном случае спин-спиновое взаимодействие между протонами и ядрами угле-

Таблица X. 1. Магнитные свойства ядер ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F

Ядро	Ядерный спин I	Относительная чувствительность	Природное содержание, %	ν_0, МГц	
				1,41 Т	2,35 Т
^{1}H	1/2	100	99,98	60,0	100,0
^{13}C	1/2	1,59	1,11	15,1	25,1
^{19}F	1/2	83,3	100,00	56,4	94,1

рода-13 в органических молекулах необычайно осложнило бы спектры протонного резонанса и быстрое развитие спектроскопии ЯМР-^{1}H без использования методики гетероядерного двойного резонанса, очевидно, не имело бы места.

В дополнение к отмеченным выше факторам важное значение имеют и времена спин-решеточной релаксации. Для ядер ^{1}H и ^{19}F они достаточно коротки (несколько секунд или меньше), поэтому легко избежать насыщения резонансных сигналов. А для ядра углерода-13 времена релаксации часто значительно больше, поскольку это ядро находится в глубине молекулы, и передача энергии в окружающую среду происходит менее эффективно. Поэтому условие насыщения (см. уравнение VII.6) является здесь более критичным. Но как мы покажем в разд. 2 этой главы, несмотря на эти неблагоприятные моменты, удалось разработать такие экспериментальные методы, которые превратили спектроскопию ЯМР ^{13}C в мощный и разносторонний метод, дающий химику важную информацию.

1. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{19}F

1.1. Химические сдвиги

Несмотря на отмеченное выше сходство между спектроскопией ЯМР ^{1}H и ^{19}F, в спектральных параметрах этих ядер имеются существенные отличия. Протонные химические сдвиги обычно ограничиваются областью в 10 м. д., а резонансные сигналы ядер фтора занимают много больший диапазон, примерно в 500 м. д. Если включить и неорганические фториды, то этот диапазон расширяется до 1000 м. д. (рис. X. 1). Причина столь больших химических сдвигов заключается в большом парамагнитном вкладе в константу экранирования. Как уже отмечалось в разд. 1 гл. II, атомы более тяжелых элементов имеют низколежащие орбитали. Под влиянием внешнего поля B_0 в них возникают электронные возбуждения, что приводит к сдвигу сигнала ЯМР данного ядра в слабое поле. Напротив, диамагнитные вклады в изменения констант экранирования ядер фтора очень малы ($\sim 1\%$). В соответствии с этим эффекты соседних групп, так сильно проявляющиеся в ЯМР протонов, например

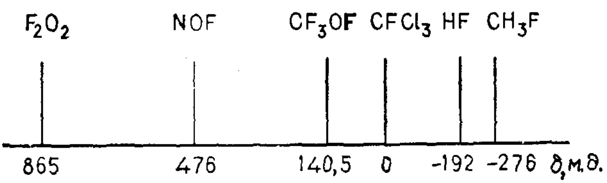


Рис. X. 1. Диапазон химических сдвигов ^{19}F.

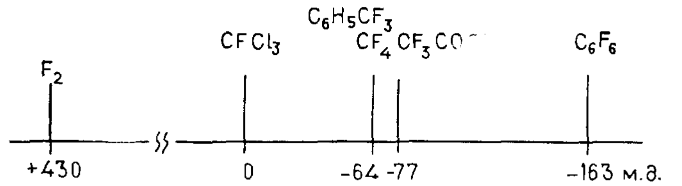


Рис. X. 2. Положение резонансных сигналов наиболее употребительных эталонных соединений в спектроскопии ЯМР ^{19}F.

эффект кольцевого тока или влияние локальной магнитной анизотропии, практически не играют роли в определении химического сдвига ядер фтора.

В качестве *внутреннего стандарта* при измерениях химических сдвигов ^{19}F широко применяют трихлорфторметан ($CFCl_3$). Кроме того, используются и другие эталонные соединения, и нет единообразия с преимущественным использованием какого-либо одного, особенно в старой литературе. Более того, измерения часто проводились с использованием внешних стандартов. И если поправки на разность объемных восприимчивостей невозможны, то трудно сравнивать результаты. Можно использовать диаграмму на рис. X. 2 и следующие соотношения для пересчета:

$$\begin{aligned} \delta_{CFCl_3} &= \delta_{C_6H_5CF_3} - 63 \text{ м. д.} = \\ &= \delta_{CF_4} - 64 \text{ м. д.} = \\ &= \delta_{CF_3COOH} - 77 \text{ м. д.} = \\ &= \delta_{C_6F_6} - 163 \text{ м. д.} = \\ &= \delta_{F_2} + 430 \text{ м. д.} \end{aligned}$$

Но нужно иметь в виду, что при этом в данные могут быть внесены ошибки до нескольких миллионных долей.

Кроме того, *эффекты растворителей* во фторном резонансе проявляются значительно сильнее, чем в протонной спектроскопии ЯМР, и вполне обычны сдвиги в 5 м. д.

На основе $CFCl_3$ как внутреннего стандарта предложена δ-шкала для *фторного резонанса*, которая аналогична δ-шкале в спектроскопии протонов. Области резонансных сигналов ^{19}F наиболее важных функциональных групп в этой шкале представлены на рис. X. 3. Вследствие большого парамагнитного сдвига резонанса фтора в $CFCl_3$ большинство δ-значений отрицательно.

Для насыщенных соединений наблюдается определенная закономерность в ряду CF_3, $=CF_2$, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-F$. Здесь атом фтора у третичного атома углерода поглощает в наиболее сильном поле. Увеличение числа атомов фтора как заместителей у угле-

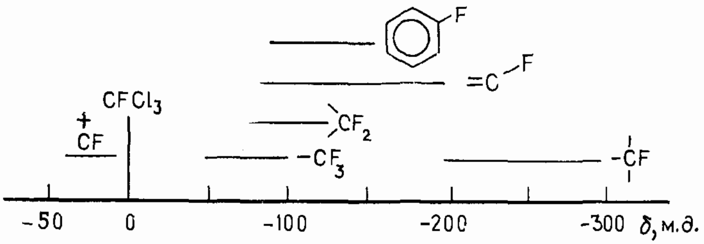


Рис. X. 3. δ-Шкала ЯМР ^{19}F в органических соединениях.

рода, несомненно, понижает ионный характер связи C—F и, следовательно, увеличивает отличие такого атома фтора от иона F^-. Вследствие понижения симметрии электронного распределения увеличивается парамагнитный вклад в экранирование, и наблюдаются сдвиги в слабое поле. Примечательно то, что в противоположность ^1H-резонансу диапазоны химических сдвигов ядер фтора у насыщенных и ненасыщенных атомов углерода, т. е. резонансные сигналы *алифатических* производных фтора, с одной стороны, и *ароматических* и *олефиновых* его производных, с другой, сильно *перекрываются*. Ядра ^{19}F во фторированных карбокатионах сильно дезэкранированы. В табл. X. 2 приведен ряд примеров положения резонансных сигналов фтора в нескольких характеристических типах органических молекул.

Рассмотрим кратко отдельные факторы, определяющие химический сдвиг резонанса ^{19}F. Как показывает эксперимент, в ряде случаев наблюдается корреляция с электроотрицательностью заместителя *E*. Понижение электроотрицательности соседнего атома ведет, как и в случае резонанса протонов, к увеличению экранирования. Этот эффект ясно прослеживается в химических сдвигах сигналов ^{19}F нескольких фторидов:

	NF_3	CF_4	BF_3	ClF_3	PF_3	SiF_4
δ_{CFCl_3}	142	—64	—129	83	—37	—172
E	3,0	2,5	2,0	3,0	2,1	1,8

Напротив, если рассмотреть положение резонансных сигналов трифторметилгалогенидов, то наблюдается противоположная тенденция: ^{19}F-сигнал CF_4 лежит в более сильном поле, чем сигнал CF_3Cl:

	CF_3—F	CF_3—Cl	CF_3—Br	CF_3—I
δ_{CFCl_3}	—64	—33	—21	—5

Это явление может быть обусловлено отмечавшимся выше парамагнитным вкладом σ_p в экранирование ядра ^{19}F, поскольку в молекулах электронное возбуждение может вовлекать низколежащие орбитали атомов галогенов. Это заключение подтверждается сравнением химических сдвигов ^{19}F в двух рядах CF_4 —

Таблица X. 2. Химические сдвиги ^{19}F в органических молекулах (δ_{CFCl_3}, м. д.)

$CH_3\boldsymbol{F}$	—276
$CH_3CH_2\boldsymbol{F}$	—215
$C_6H_5CH_2\boldsymbol{F}$	—207

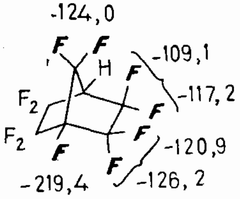
$C\boldsymbol{F}_2Cl—C\boldsymbol{F}_2—C\boldsymbol{F}Cl_2$
—64,8 —114,0 —71,0

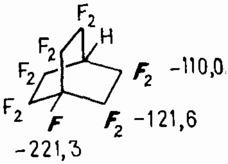
$Cl_3C—C\boldsymbol{F}_2—CCl_3$
—98,0

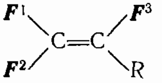
$C\boldsymbol{F}_3—C\boldsymbol{F}_2—CF_2—CF_3$
—84 —129

цис-$CH\boldsymbol{F}{=}CH\boldsymbol{F}$	—165
транс-$CH\boldsymbol{F}{=}CH\boldsymbol{F}$	—186

Перфторциклопропан	—151
Перфторциклобутан, -пентан, -гексан	~—133

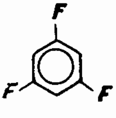




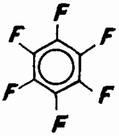


R =	H	Cl	C_6H_5
F^1	—103	—105	—102
F^2	—127	—121	—133
F^3	—185	—145	—193

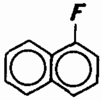
-106,3



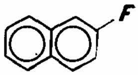
-101



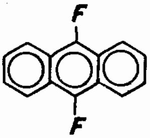
-163



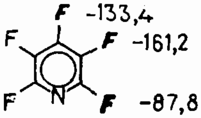
-116,2

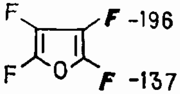


-107,9



-137





$(C_6H_5)_2C\boldsymbol{F}_2$	—88,5	$C_6H_5C\boldsymbol{F}_2Cl$	—49,4
$(C_6H_5)_2\overset{+}{C}\boldsymbol{F}$	+11,5	$C_6H_5\overset{+}{C}\boldsymbol{F}_2$	+12,0

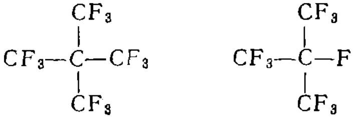
— $CFCl_3$ и CF_4 — CFH_3 (приводятся значения в м. д. относительно сигнала CF_4):

CF_4	CF_3Cl	CF_2Cl_2	$CFCl_3$
0	36,8	60,4	76,7
CF_4	CF_3H	CF_3H_2	CFH_3
0	—18,2	—80,0	—210,0

Согласно этим данным, повышение степени замещения фтора на хлор увеличивает дезэкранирование, хотя уход более электроотрицательного атома должен привести к увеличению экранирования оставшихся ядер фтора. Очевидно, что доминирует вклад

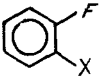
σ_p. Для соответствующих CH-соединений этот вклад значительно менее важен, и тенденция в экранировании противоположна.

Кроме этого влияния на положение фторного резонанса необходимо также упомянуть о дезэкранировании за счет *пространственного эффекта*, т. е. за счет вандерваальсова эффекта (разд. 1.6 гл. IV). Так, резонанс группы CF_3 в перфторнеопентане лежит в более низком поле, чем в перфтор-*трет*-бутилфториде, хотя более высокая электроотрицательность соседнего атома (фтора вместо углерода) в этом случае могла бы привести к обратному порядку химических сдвигов



$\delta = -63$ $\delta = -76$

Дезэкранирование ядра фтора в серии *орто*-галогенфторбензолов в порядке возрастания вандерваальсовых радиусов соседней группы F, Cl, Br и I также можно объяснить тем же пространственным эффектом:



X = F	$\delta_{CFCl_3} = -132$
= Cl	$= -109$
= Br	$= -100$
= I	$= -87$

В целом следует особо подчеркнуть, что наши сведения о теоретических основах химических сдвигов ^{19}F остаются неполными. Поэтому объяснения, которые приводятся для различных экспериментальных фактов, не столь хорошо обоснованы, как мы хотели бы.

Химические сдвиги ^{19}F в *ароматических* соединениях заслуживают особого рассмотрения. Установлено, что химические сдвиги ядра фтора можно коррелировать с σ-константами Гаммета, в особенности если их, согласно Тафту, разделить на вклады индуктивного и резонансного эффектов:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R \qquad (X.1)$$

При использовании модификации Тафта получены линейные соотношения (X. 2) и (X. 3), связывающие константы σ_I и σ_R с химическими сдвигами атома фтора в *мета*- и *пара*-положениях:

$$\delta_m = -(5{,}83 \pm 0{,}26)\sum \sigma_I + 0{,}2 \qquad (X.2)$$

$$\delta_p = -5{,}83\sum \sigma_I - (18{,}80 \pm 0{,}81)\,\sigma_R + 0{,}8 \qquad (X.3)$$

Эти уравнения пригодны также для 3,4- и 3,5-дизамещенных систем. Таким образом, ЯМР ^{19}F можно использовать для изуче-

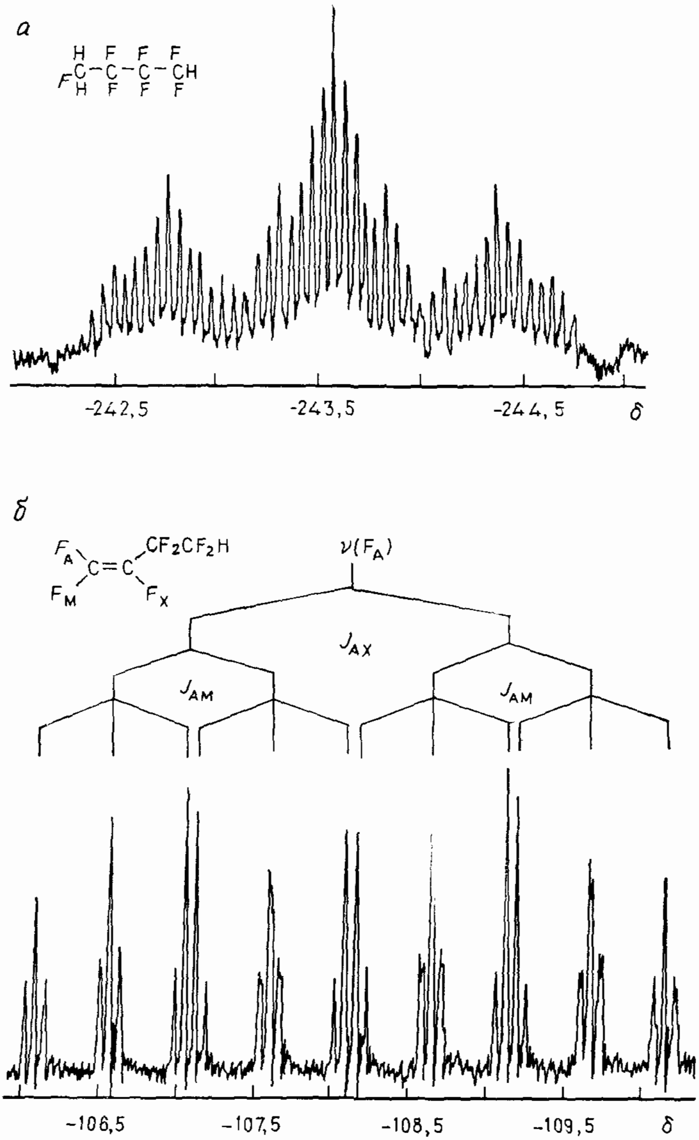


Рис. X. 4. Фрагменты спектров ЯМР ^{19}F 1H,1H,4H-гептафторбутана и 4H-гептафторбутена-1 (Муни [1]).

а — сигнал ^{19}F группы CH_2F; *б* — резонансный сигнал F_A.

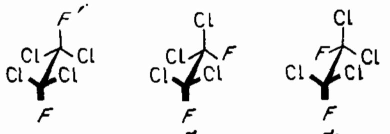
ния взаимодействия заместителей с ароматическими π-системами. Но в случае *орто*-заместителей необходимо дополнительно учитывать пространственные эффекты.

Основу приведенных выше корреляций следует усматривать в чувствительности резонанса ^{19}F к плотности заряда на соседнем атоме углерода. Этот эффект рассмотрен нами для резонанса протонов (см. разд. 1.2 гл. IV и разд. 2.2.1 этой главы). Очевидно, что резонансные частоты фтора являются функцией свойств основного состояния изучаемой молекулы. Поэтому трудно дать теоретическое объяснение их корреляций с константами Гаммета, которые являются параметрами реакционной способности и поэтому зависят также от свойств переходного состояния. Возможно, они проистекают из того факта, что разделение зарядов столь же важно и для переходного состояния в определенных реакциях.

Спектры ЯМР ^{19}F фторорганических соединений характеризуются большими химическими сдвигами и сильным спин-спиновым взаимодействием ^{19}F, ^{19}F и ^{19}F, ^{1}H. Спин-спиновое взаимодействие часто приводит к большому числу линий. Хорошей иллюстрацией этого эффекта служат спектры ^{19}F, 1*H*, 1*H*, 4*H*-гептафторбутана и 4*H*-гептафторбутена-1, фрагменты которых представлены на рис. X. 4, *а*, *б* соответственно. Дальние константы спин-спинового взаимодействия ^{1}H, ^{1}H и ^{19}F, ^{19}F различаются в 10—15 раз, а соответствующие разности химических сдвигов изменяются в 50—100 раз. Поэтому многие спектры ^{19}F можно трактовать, используя правила первого порядка.

Бóльшие относительные сдвиги, наблюдаемые во фторном резонансе по сравнению с протонным ЯМР, стали основанием для ряда интересных приложений, в которых задачи, где применение протонного резонанса было безуспешным, удалось решить с помощью ЯМР ^{19}F. Так, с помощью ЯМР ^{19}F во многих случаях была изучена *вращательная изомерия* в замещенных этанах. Обычно вращательные барьеры низки, поэтому для получения надежных результатов при низких температурах в области медленного обмена необходима большая разность частот $\delta\nu$. На рис. X. 5 показан спектр ЯМР ^{19}F 1,2-дифтортетрахлорэтана при низкой температуре. В нем наблюдаются две системы A_2. Одна принадлежит *транс*-конформеру *а*, а другая — двум энантиомерным *гош*-конформерам *б* и *б'*. Исследование методом динамического ЯМР позволило определить энергию активации процесса $a \rightleftarrows б$ $E_a = 40{,}3$ кДж/моль (9,65 ккал/моль). Интегрированием сигнала найдена энтальпия равновесия $\Delta H = 510 \pm 30$ Дж/моль$^{-1}$ (122 ± 7 кал/моль), причем более устойчив *транс*-конформер *а*.

Другим примером преимуществ метода ЯМР на ядрах ^{19}F является исследование *инверсии цикла* циклогексана, осуществленное с 1,1-дифторциклогексаном, в котором различие хими-



а *б* *б'*

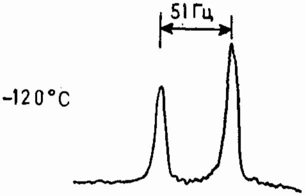
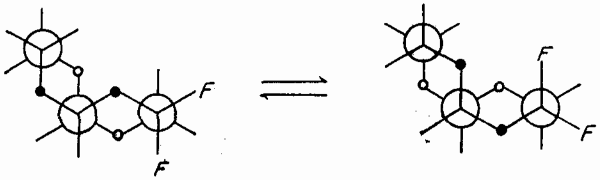
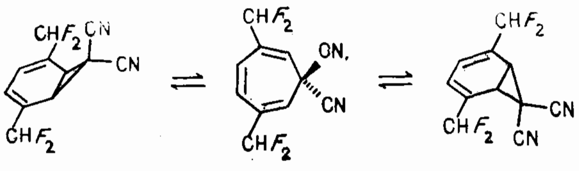


Рис. X.5. Спектр 1,2-дифтортетрахлорэтана при низкой температуре на частоте 56,4 МГц (Робертс, Касерио [2]).

ческих сдвигов аксиального и экваториального атомов фтора составляет 15,6 м. д., что в 30 раз больше, чем соответствующая разность в спектре протонного резонанса. Еще один такой пример — изучение конформационной инверсии в *цис*-декалиновой системе. В последнем случае при —81 °C можно отдельно записать A-части AB-спектров двух конформеров 2,2-дифтордекалина (**203** и **204**). Барьер инверсии цикла был найден равным 63 кДж/моль (15 ккал/моль). Сравнительно недавно было показано также, что диастереотопные атомы фтора CHF_2-группы в производном норкарадиена (**205**) становятся энантиотопными при повышенных температурах. Переход от спектра ABX к спектру A_2X можно объяснить с учетом валентной изомеризации в циклогептатриен, после чего происходят инверсня цикла и образование конформера (**205'**).



203 **204**



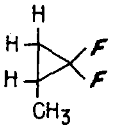
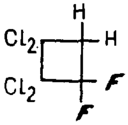
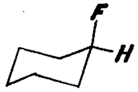
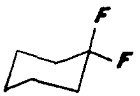
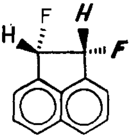
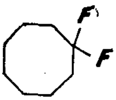
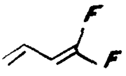
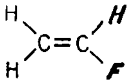
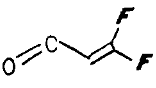
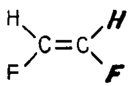
205 **205'**

Бо́льшие химические сдвиги ядер ^{19}F можно также использовать для улучшения определения оптической чистоты энантиомеров с помощью *сольватационной диастереомерии*, поскольку, чем сильнее разделены изучаемые сигналы, тем более точно выполняется интегрирование. Наконец, этерификация спиртов трифторуксусной кислотой позволяет различать разные типы групп OH, поскольку резонансные частоты трифторметильных групп соответствующих трифторацетильных остатков различаются достаточно сильно.

1.2. Константы спин-спинового взаимодействия ^{19}F, ^{19}F и ^{1}H, ^{19}F

Подобно тому как химические сдвиги фтора больше протонных химических сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия ядер фтора также больше соответствующих констант

Таблица X. 3. Геминальные константы спин-спинового взаимодействия ^{19}F, ^{19}F и ^{1}H, ^{19}F (Гц)

	157	$CH_2F-C(CH_3)(OH)-COOCH_3$	47,9
	187		49
	244		54,6
	297		
	30–80		84,7
	2–4		72,7
$CF_2Br-CCl_2Br$	155,8		

взаимодействия между протонами. Это справедливо для констант ^{1}H,^{19}F и ^{19}F,^{19}F. Общий обзор геминальных, вицинальных и дальних констант ^{19}F,^{19}F и ^{1}H,^{19}F дан в табл.X. 3 — X. 5. Знаки констант, найденные экспериментально, приводятся лишь в нескольких случаях.

Таблица X. 4. Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия ^{19}F, ^{19}F и ^{1}H, ^{19}F (Гц)

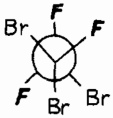
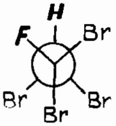
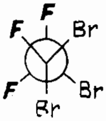
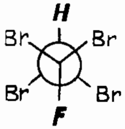
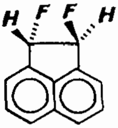
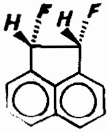
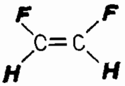
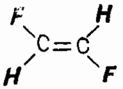
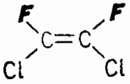
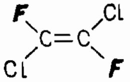
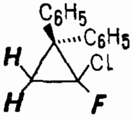
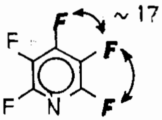
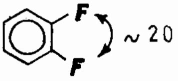
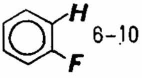
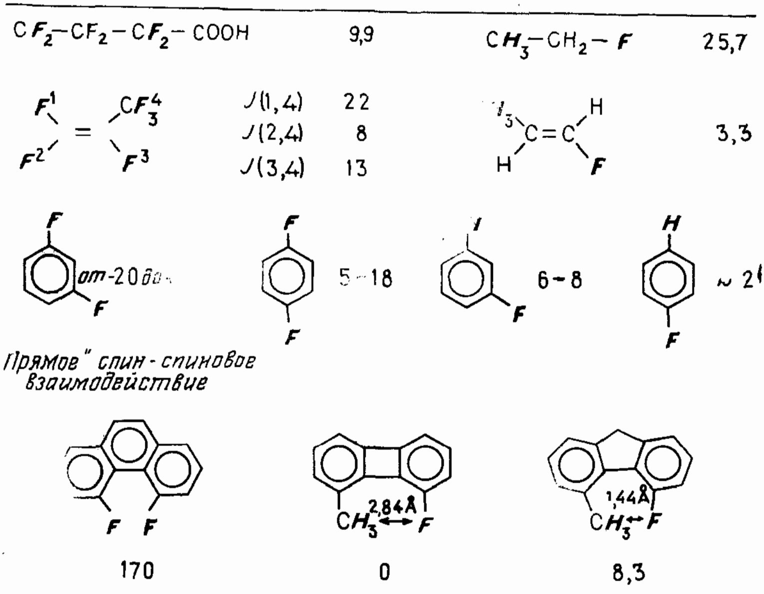
$CF_3-CF_2-CF_2-NF_2$	1		CF_3-CH_3	12,8	
$(CF_3)_3CF$	4		$(CH_3)_3-CF$	20,4	
CF_3-CF_2-COOH	1,4				
	$J_{гош}$ −16,1 $J_{транс}$ −18,4			$J_{гош}$ 1,15	
	$J_{гош}$ −21,5			$J_{транс}$ 22,2	
	$^3J_{F,F}$	$^3J_{H,F}$		$^3J_{F,F}$	$^3J_{H,F}$
	0,1	19,4		16,4	5,2
	−18,7	20,4		−124,8	4,4
	37,5		$F-C\equiv C-H$		
	(−) 129,6			$J_{цис}$ 17,7 $J_{транс}$ 6,3	
	19–25				
	6–10				

Таблица X. 5. Дальние константы спин-спинового взаимодействия ^{19}F, ^{19}F и ^{1}H, ^{19}F (Гц)



Правила, выведенные для спин-спинового взаимодействия протонов, в общем нельзя использовать при интерпретации соответствующих взаимодействий ядер фтора, поскольку для них эффективен дополнительный механизм. Существует ряд экспериментальных данных, указывающих на передачу спин-спинового взаимодействия $^{19}F,^{19}F$ не только через электроны химических связей, но и *непосредственно* через пространство. Как указывалось уже в разд. 2.4. гл. IV, речь при этом идет не о диполярном взаимодействии ядерных магнитных моментов, а о скалярном спин-спиновом взаимодействии за счет перекрывания несвязанных орбиталей (механизм «через пространство»).

Самые большие значения среди констант спин-спинового взаимодействия $^{19}F,^{19}F$ имеют *геминальные* константы. Они достигают 300 Гц и положительны по знаку. В системах с открытой цепью они больше, чем в циклопропане, а в нем в свою очередь больше, чем в олефиновых группах CF_2. Таким образом, корреляция с гибридизацией связи, наблюдавшаяся для констант спин-спинового взаимодействия $^{1}H,^{1}H$, проявляется и для констант $^{19}F,^{19}F$, хотя и с обратным знаком: повышение *s*-характера связи C—F делает константу $^{2}J_{F,F}$ более отрицательной.

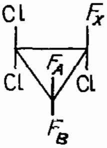
Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия изменяются в широких пределах и могут быть как положительными, так и отрицательными.

Примечательно, что общее правило, применимое для протонных констант спин-спинового взаимодействия в насыщенных системах, согласно которому величина константы спин-спинового взаимодействия уменьшается при увеличении числа связей между взаимодействующими ядрами, неприменимо для взаимодействия $^{19}F,^{19}F$. Как показывают примеры в табл. X. 5, спин-спиновые константы через четыре связи часто в 10 раз превышают константы через три связи. Правило для олефинов $^3J_{транс} > {}^3J_{цис}$ справедливо и для фтор-фторных, и для протон-протонных констант.

Данные по спин-спиновому взаимодействию $^{19}F,^{19}F$ в перфторароматических соединениях также показывают, что, за редкими исключениями, систематизацию констант $^{19}F,^{19}F$ провести трудно. Долгое время считали, что в этих соединениях всегда соблюдается соотношение $J^{орто}_{F,F} > J^{мета}_{F,F} > J^{пара}_{F,F}$. Однако более точные исследования фторбензолов показали, что диапазоны величин всех трех этих констант могут перекрываться. Было найдено, что константы *пара*-взаимодействия лежат в области от +5 до +20 Гц, *мета*-константы меняются от —20 до +20 Гц, а *орто*-константы также по величине близки к 20 Гц. Очевидно, что на основе одних только констант спин-спиновых взаимодействий в таких системах нельзя делать структурные отнесения.

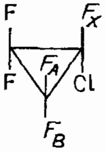
Большие значения констант $^4J_{FF}$ в насыщенных системах рассматривались как свидетельство *прямого* взаимодействия между ядрами фтора, о котором шла речь выше. Атомы фтора в 1,3-положениях могут очень тесно сближаться друг с другом, поскольку такие системы конформационно подвижны. При изучении 4,4′-дифторфенантрена оказалось, что константа спин-спинового взаимодействия ядер фтора в нем составляет 170 Гц. Очевидно, что при такой величине константы взаимодействие не может передаваться только через пять связей, разделяющих ядра фтора. Поэтому вполне вероятно, что большая величина константы спин-спинового взаимодействия в этой системе обусловлена очевидной пространственной близостью двух атомов фтора (табл. X. 5).

В заключение продемонстрируем на одном примере чувствительность констант $^{19}F,^{19}F$ к эффектам заместителя. В производных циклопропана **206** и **207** замена дихлорметиленовой группы на дифторметиленовую изменяет не только величину вицинальных констант $^3J_{F,F}$, но также и знак одной из них. Таким образом, при систематическом рассмотрении констант $^{19}F,^{19}F$, как и для протонных констант,



$J_{AX} = -4{,}1$
$J_{BX} = -1{,}3$

206



$J_{AX} = +8{,}3$
$J_{BX} = -5{,}8$

207

без всякого сомнения, необходимо учитывать их относительные знаки.

В общем, как и в случае химических сдвигов, более широкий диапазон изменений параметров спин-спинового взаимодействия ядер ^{19}F делает эти параметры очень чувствительным индикатором электронной структуры органических молекул. Однако наши знания о фундаментальных механизмах спин-спинового взаимодействия ядер фтора остаются очень неполными, что делает трудной интерпретацию результатов во многих случаях.

Обращаясь в конце раздела к константам ^{1}H,^{19}F, мы должны отметить, что они во многом подобны обсуждавшимся выше константам ^{19}F,^{19}F. Представительная подборка значений констант ^{1}H,^{19}F также включена в табл. X. 3 — X. 5. Геминальные константы ^{1}H,^{19}F в этих случаях по величине меньше ($50 \pm \pm 10$ Гц), чем фтор-фторные. Изучение модельных соединений показало, что значения вицинальных констант $^{3}J_{\mathrm{H,F}}$ проявляют зависимость от двугранного угла, подобную карплусовской кривой (разд. 2.2.1 гл. IV). Экспериментальные результаты лучше всего описываются соотношениями

$$^{3}J_{\mathrm{H,F}} = \begin{cases} 31\cos^2\phi & \text{для} \quad 0^\circ < \phi < 90^\circ \\ 44\cos^2\phi & \text{для} \quad 90^\circ < \phi < 180^\circ \end{cases} \qquad (\text{X.4})$$

Как и в случае констант ^{19}F, ^{19}F, экспериментальные данные для ряда соединений указывают, что при спин-спиновом взаимодействии ^{1}H, ^{19}F также действует прямой механизм (табл. X. 5).

2. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{13}C

Из-за неблагоприятных для проведения экспериментов ЯМР свойств ядра ^{13}C, перечисленных в начале этой главы, развитие спектроскопии углеродного магнитного резонанса значительно сильнее зависело от прогресса экспериментальных методов и аппаратуры, чем в случае ЯМР протонов и фтора.

Историю метода ЯМР ^{13}C можно разделить на три периода. Первоначально были доступны только приборы с низкой напряженностью поля B_0 и без стабилизации поля. Поэтому при-

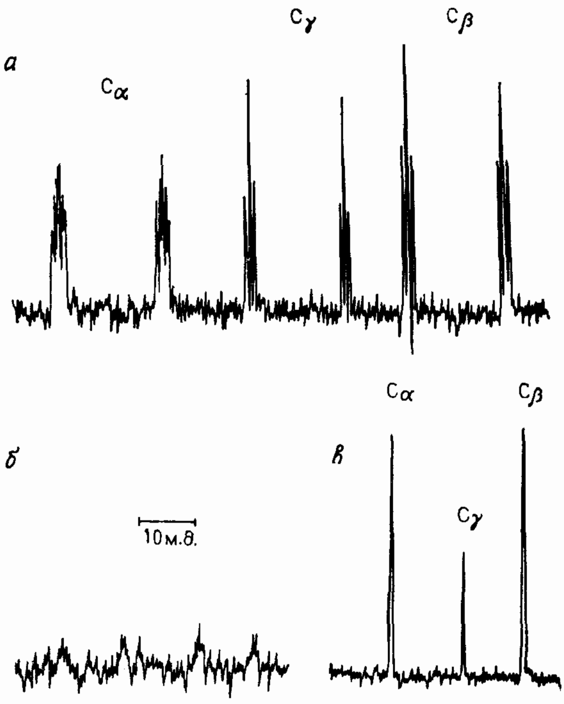


Рис. X.6. Спектры ЯМР ^{13}C пиридина.

а — спектр, полученный усреднением во времени 64 прохождений за 320 с, частота 22,63 МГц [3]; *б* — одно прохождение на частоте 15 МГц; *в* — одно прохождение, но с шумовой развязкой от протонов [4].

ходилось записывать спектры в условиях быстрого прохождения, чтобы избежать эффектов насыщения. Делались попытки улучшить низкое соотношение сигнал/шум, обусловленное низким природным содержанием ядра ^{13}C и его малым магнитным моментом, за счет использования обогащенных ^{13}C веществ и применения ампул большого объема (до 15 мм в диаметре).

Второй период развития спектроскопии ЯМР ^{13}C характеризуется применением *накопителей сигналов* и *метода гетероядерного двойного резонанса*. Накопители сигналов для усреднения по времени стали применяться после того, как спектрометры были оснащены системой стабилизации отношения поле/частота. Более того, введение широкополосной спиновой развязки от протонов привело к повышению интенсивности вследствие коллапса спиновых мультиплетов и за счет ядерного эффекта Оверхаузера, что иллюстрируют спектры пиридина, показанные на рис. X.6.

Последний и, конечно, самый важный шаг в улучшении соотношения сигнал/шум был сделан с введением метода *им-*

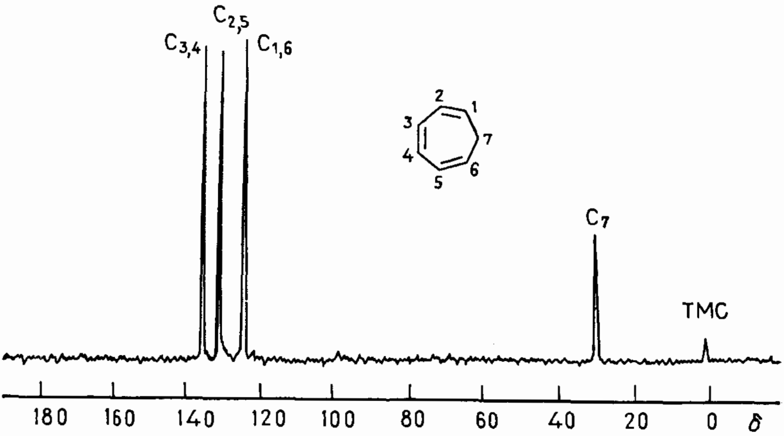


Рис. X. 7. Спектр ЯМР-ФП ^{13}C циклогептатриена.

Сигнал ЯМР ^{19}F гексафторбензола использовался как опорный в системе стабилизации соотношения поле/частота.

пульсной спектроскопии с фурье-преобразованием (ЯМР-ФП), который на сегодняшний день является лучшим для измерения спектров ядер с более низким природным содержанием или более низкой характеристической чувствительностью метода. Возможность накапливать большое число прохождений спектра в относительно короткое время была основным предварительным требованием при рутинном исследовании малых образцов без строгого обеспечения долговременной стабильности спектрометра. Соединение спектрометра с миникомпьютером позволяет немедленно осуществлять математическое преобразование интерферограммы образца в соответствующий частотный спектр. На рис. X. 7 показан спектр ЯМР ^{13}C циклогептатрнена, измеренный этим способом.

Таким образом, на сегодняшний день спектроскопия ЯМР ^{13}C превратилась в стандартный метод, доступный в химической лаборатории. Если принять во внимание, что химик-органик в первую очередь интересуется строением углеродного скелета, то станет ясным, что с помощью спектра ЯМР ^{13}C можно получать значительно более прямую информацию о структуре органической молекулы, чем из протонного спектра. В частности, в нем обнаруживаются сигналы *четвертичных атомов углерода* и атомов углерода функциональных групп ($C{\equiv}N$, $C{=}O$, $C{=}NR$ и т. д.), что резко увеличивает объем структурной информации. Кроме того, *более широкий диапазон химических сдвигов*, приблизительно 250 м. д., при той же (сравнительно с ЯМР ^{1}H) ширине линии (0,3 Гц или меньше) необычайно сильно увеличивает эффективное разрешение. Поэтому метод ЯМР ^{13}C стал также чрезвычайно важным инструментом

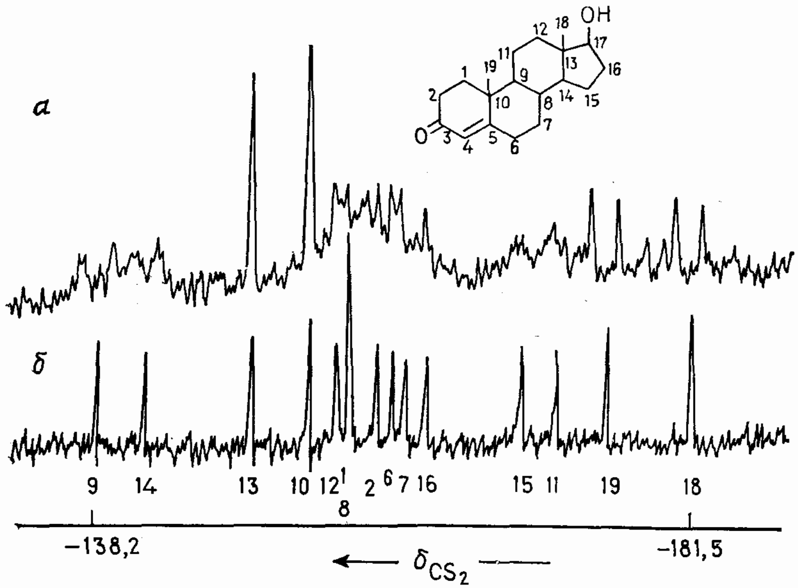


Рис. X. 8. Спектры ЯМР ^{13}C стероида (тестостерона), записанные на частоте 15 МГц в непрерывном режиме (Рейх и сотр. [5]).

а — спектр неполного двойного резонанса; *б* — спектр с полной развязкой от протонов; 26 прохождений. Резонансные сигналы C_3—C_5 и C_{17} не показаны.

установления структуры сложных природных соединений, а также синтетических и биологических полимеров. Приведем лишь один пример. В ходе широких исследований стероидов удалось выявить характеристические сочетания резонансных сигналов, которые можно использовать как «отпечатки пальцев» для идентификации некоторых типов соединений. Как показывает пример, приведенный на рис. X. 8, часто можно обнаружить отдельные сигналы всех атомов углерода.

Однако важно подчеркнуть, что спектроскопия ЯМР ^{13}C не может заменить ЯМР ^{1}H, который остается наиболее широко используемым спектроскопическим методом. Оба метода очень эффективно дополняют друг друга. Определение структуры органических молекул по сочетанию данных ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C имеет поэтому очень большое значение и почти избавляет от необходимости проводить дополнительные измерения, в особенности тогда, когда известен масс-спектр вещества.

Существует еще ряд аспектов спектроскопии ЯМР ^{13}C, которые требуют дополнительных пояснений. Во-первых, большой диапазон химических сдвигов, о чем уже упоминалось, делает спектроскопию ЯМР ^{13}C, как и фторный резонанс, весьма привлекательной для изучения динамических эффектов. В условиях полной развязки от протонов в большинстве случаев прихо-

дится иметь дело с простыми системами двухпозиционного обмена типа A ⇄ B, которые легко рассчитать. Более того, обменный процесс часто приводит к обмену нескольких пар ядер, и анализ формы линии можно провести для более чем одной такой системы, что повышает точность результата. Мы, однако, заметим, что изменения формы линии зависят от разности частот (в герцах). Поэтому преимущества ядра ^{13}C с его более низким гиромагнитным отношением не столь велики, так как цена миллионной доли для него меньше. Тем не менее при сравнении с протонами в сходном химическом окружении значения $\delta\nu$ в ЯМР ^{13}C обычно больше на порядок.

Другое важное применение связано с введением *метки* ^{13}C. Установление механизмов реакций в органической химии или биохимии, которое ранее основывалось исключительно на использовании радиоактивного изотопа ^{14}C, можно теперь выполнить с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C. Как и прежде, проведение синтеза меченого соединения неизбежно, но удается избавиться от часто трудной и не всегда однозначной деградации выделенных продуктов реакции для определения положения метки, поскольку, используя резонанс ^{13}C, легко определить положение изучаемого атома углерода. В большинстве

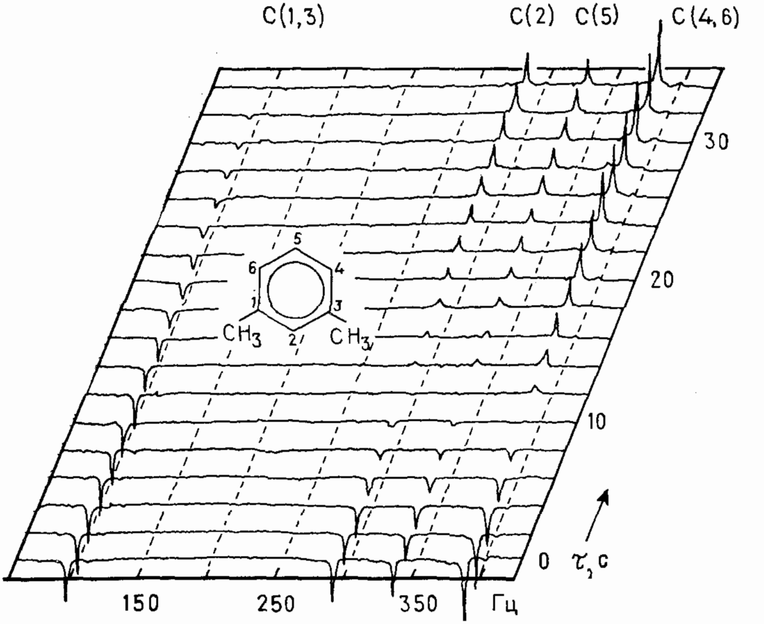


Рис. X. 9. Определение времени продольной релаксации T_1 ядер ^{13}C бензольного ядра *м*-ксилола (Бремзер и сотр. [6]).

Для каждого спектра использовалась импульсная последовательность 180° – τ – 90°, и τ (в секундах) увеличивали с шагом 2 с.

применений используется обогащение изотопом ^{13}C, но полезным методом оказалось также и исключение ^{13}C, т. е. введение метки ^{12}C. В некоторых случаях может быть полезным даже введение двух меток ^{13}C.

Наконец, помимо химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия (^{13}C,^{13}C; ^{13}C,^{1}H; ^{13}C,X при X = ^{19}F, ^{31}P и т. д.) все возрастающее значение приобретает третий параметр ЯМР ^{13}C — время спин-решеточной релаксации T_1. Импульсные методики с фурье-преобразованием облегчают измерение T_1 и делают его проведение почти рутинным. Такой эксперимент с использованием методики инверсии — восстановления (разд. 4.1 гл. VII) показан на рис. X. 9.

Скорости ядерной релаксации ($1/T_1$) зависят от многих молекулярных свойств. В случае диполярной релаксации они определяются главным образом молекулярной динамикой. Поэтому величины T_1 являются важным источником информации о молекулярном движении. Однако в целом их интерпретация более сложна, чем в обычных случаях для химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.

2.1. Экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР ^{13}C

Как указывалось выше, теперь спектры ЯМР ^{13}C записываются исключительно с использованием спектроскопии ФП. Ее экспериментальные аспекты были весьма детально рассмотрены в гл. IX, и основные высказанные там положения в равной мере применимы и к ЯМР-^{13}C-ФП. Запись спектров проводят с использованием сигнала ТМС как внутреннего стандарта (см. разд. 2.2) и гетероядерной системы стабилизации, где резонансный сигнал ^{2}H от растворителя $CDCl_3$ служит опорным. Применяется широкополосное подавление протонов, и химические сдвиги определяются обычным способом, так как частоты линий печатаются непосредственно компьютером. Однако существует несколько проблем, связанных с развязкой от протонов, которые требуют специальных комментариев. Во-первых, исчезновение расщеплений спектральных линий лишает нас возможности измерять константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C,^{1}H, т. е. приводит к потере ценной информации. Во-вторых, ядерный эффект Оверхаузера приводит к искажению интенсивностей, и интегрирование таких спектров вызывает сомнение. Наконец, отнесение резонансных сигналов к определенным атомам углерода в конкретной структуре никоим образом не является очевидным.

2.1.2. Импульсная развязка. Для того чтобы избежать всех этих трудностей, разработали специальные экспериментальные

методики. Использование одной из них, которую называют *импульсной развязкой* (гетероядерный двойной резонанс с импульсным облучением), позволяет сохранить спин-спиновое взаимодействие и устранить искажения интенсивностей. Она основана на том, что эксперименты по двойному резонансу и ядерный эффект Оверхаузера осуществляются с разными характеристическими временами. Эффект Оверхаузера (ЯЭО) определяется временем спин-решеточной релаксации, т. е. для его возникновения и исчезновения требуются секунды. А эффект двойного резонанса возникает и исчезает почти сразу после включения или выключения поля B_2. Это различие можно использовать для осуществления двух экспериментальных последовательностей, показанных на рис. X. 10. В первой (рис. X. 10, *а*) блок двойного резонанса работает в импульсном режиме. Он включается в течение времени задержки между импульсами и выключается на время выборки данных. В результате спектр остается неразвязанным, но в то же время в нем сохраняется по большей части и повышение интенсивности за счет эффекта Оверхаузера. Так можно измерить константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C,^{1}H$, не жертвуя при этом полностью ЯЭО.

Если же главная цель — правильное значение интеграла, то используют вторую последовательность (рис. X. 10, *б*). Здесь

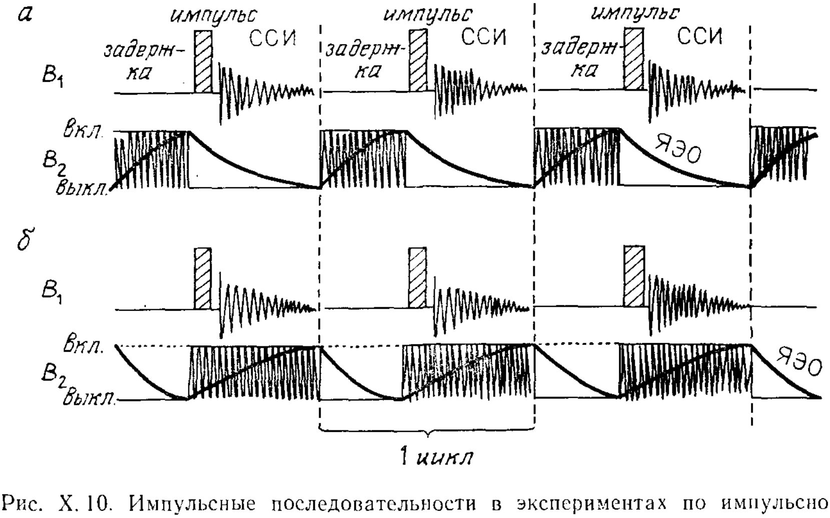


Рис. X. 10. Импульсные последовательности в экспериментах по импульсной развязке.

а — блок двойного резонанса выключен во время выборки данных, часть ЯЭО сохраняется, спектр ^{13}C сохраняет расщепления за счет спин-спинового взаимодействия с протонами; *б* — блок двойного резонанса включен на время выборки ЯЭО подавлен, спектр ^{13}C развязан от протонов. Жирными линиями обозначен ЯЭО. вкл. — включено; выкл. — выключено.

блок двойного резонанса включен во время выборки данных, но выключен все остальное время до следующего импульса. Расщепления, вызванные спин-спиновым взаимодействием, исчезают, но не возникает усиления сигнала за счет ЯЭО, поскольку значения интегралов зависят в первую очередь от начального значения функции во временно́й области. В дополнение к этой последовательности или вместо нее можно использовать так называемые несдвигающие (бессдвиговые) релаксационные реагенты, также устраняющие нежелательный ЯЭО. Эти вещества, например ацетилацетонат хрома, парамагнитны. Благодаря этому возникает эффективный механизм спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C, который подавляет диполярную релаксацию, составляющую основу возникновения ЯЭО (разд. 2.4. гл. IX). Важно, однако, убедиться, что добавка парамагнитного вещества не меняет химического сдвига ^{13}C.

2.1.2. Методы отнесения сигналов. Сейчас для отнесения резонансных сигналов ^{13}C экспериментатор имеет большой выбор методов. Большинство из них использует определенные типы развязки от протонов. Например, после записи обычного спектра с широкополосным подавлением ^{1}H обычно измеряют спектр неполного двойного резонанса. Как уже обсуждалось в разд. 2.8 гл. IX и как показано на рис. IX. 20, так можно различить в спектре первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Кроме того, возможность импульсной развязки открывает путь для наблюдения констант ^{1}H,^{13}C. По крайней мере прямые константы через одну связь обычно находятся с точностью, достаточной для использования при отнесении, даже если совершенно корректное определение этих параметров и невозможно без проведения полного анализа спектра (см. гл. V). Это требование в особенности необходимо выполнять при определении меньших констант спин-спинового взаимодействия более чем через одну связь, даже несмотря на то, что многие неразвязанные спектры ^{13}C кажутся спектрами первого порядка. Тем не менее данные об изменениях $J(^{13}C,^{1}H)$ в зависимости от строения, которые позднее мы обсудим детально, представляют большую ценность для целей отнесения. Например, в циклопропане $^{1}J(^{13}C,^{1}H)$ составляет 161 Гц, а в метане — только 125 Гц. Поэтому метиленовые группы трехчленных циклов легко распознать по большому триплетному расщеплению их сигнала ^{13}C.

Непосредственное использование сведений о спин-спиновом взаимодействии при отнесении иллюстрирует спектр дианиона 2-тио-4-оксотетрагидроптеридина на рис. X. 11. Три пары атомов углерода здесь можно различить на основании мультиплетности их сигналов. Сигналы четвертичных углеродных атомов C_2 и C_4 не обнаруживают расщеплений, сигналы углеродов

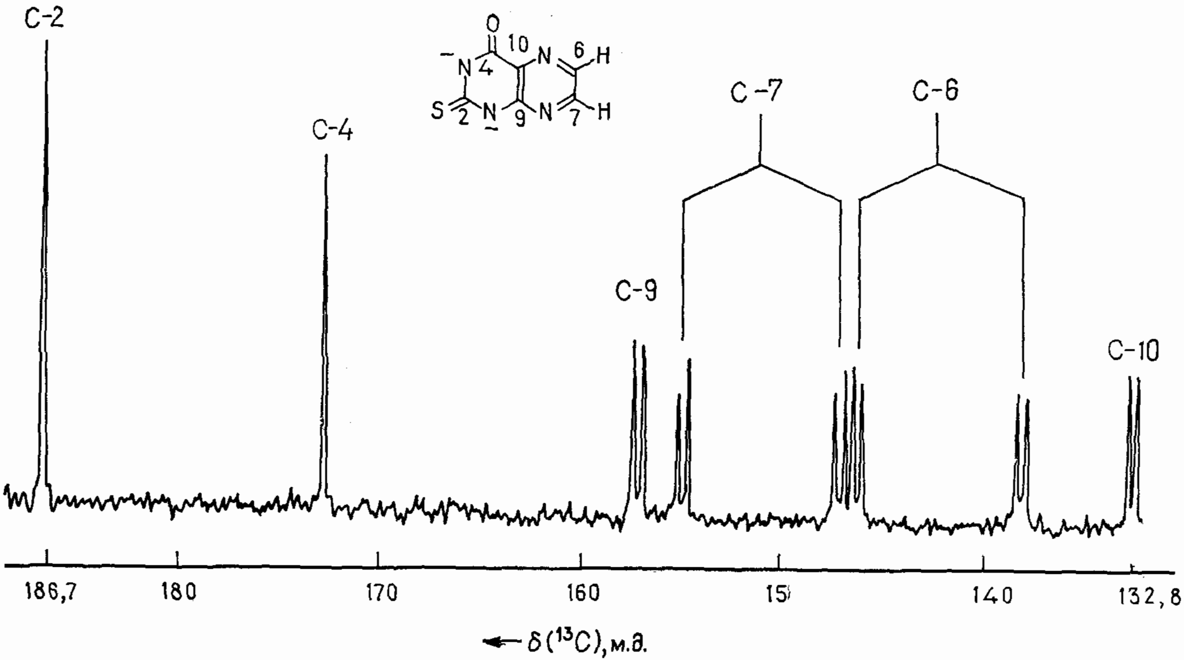


Рис. X. 11. Расщепления первого порядка за счет спин-спинового взаимодействия ^{13}C, ^{1}H в спектре ЯМР ^{13}C дианиона 2-тио-4-оксотетрагидроптеридина (Эверс [7]).

C_9 и C_{10} расщеплены за счет вицинального спин-спинового взаимодействия с H(7) и H(6) соответственно, а сигналы C_6 и C_7 представляют собой дублеты дублетов за счет $^1J(^{13}C,^1H)$ и $^2J(^{13}C,^1H)$. Конечно, отнесение сигналов внутри каждой пары требует привлечения сведений из других источников.

Другой эксперимент по двойному резонансу, дающий богатую информацию,— селективная развязка от протонов. Если в протонном спектре изучаемого соединения проведено отнесение, то при селективном облучении сигналов отдельных протонов можно идентифицировать и сигналы соответствующих углеродов. Чтобы осуществить полную развязку для отдельной пары взаимодействующих ядер $^{13}C,^1H$, нужно облучить одновременно оба ^{13}C-сателлита в протонном спектре. Для этого необходимо нспользовать поле B_2 относительно большой амплитуды, так как значения $^1J(^{13}C,^1H)$ велики (см. ниже). Следовательно, иногда могут возникнуть осложнения из-за частичного перекрывания различных сигналов в протонном спектре. В этом случае рекомендуется использовать более слабые поля B_2 и облучать лишь один из сателлитов. Этот эксперимент эквивалентен наблюдению общего эффекта Оверхаузера или ИНДОР-методу. Он получнл название *селективный перенос населенности* или *селективная инверсия населенности.*

Для установления взаимных связей ^{13}C- и ^1H-спектров соединения вместо селективной развязки от протонов можно использовать *внерезонансное облучение с изменяемым сдвигом по частоте.* При этом измеряют остаточные расщепления J_R в серии экспериментов по неполному двойному резонансу с различными сдвигами частот $\Delta\nu$. Используя уравнение (IX. 14), строят график зависимости $\Delta\nu$ от $J_R\left(J_0^2 - J_R^2\right)^{-1/2}$, который дает прямую линию для каждого резонансного сигнала ^{13}C. Отсюда можно определить относительное расположение сигналов в протонном спектре при $\Delta\nu = 0$. Если имеются два сигнала с известными значениями δ в протонном спектре, то, используя их для калибровки, можно определить даже абсолютные сдвиги протонов в δ-шкале. Например, в случае циклогептатриена (см. начало разд. 2) такой эксперимент дает значения $\delta(CH_2)$ 2,15; $\delta(H_\alpha)$ 5,35; $\delta(H_\beta)$ 6,10; $\delta(H_\gamma)$ 6,42 м. д. Их можно сравнить с экспериментально найденными по протонному спектру: 2,20; 5,26; 6,09 и 6,50 м. д. соответственно.

Среди химических методов для отнесения сигналов ЯМР используется изменение сдвигов за счет добавления сдвигающих реагентов, а также путем изменения pH раствора, вызывающего протонирование или депротонирование, и за счет эффекта растворителя. Наконец, если возможно осуществить однозначно избирательное дейтернрование образца, то введение ^2H-метки позволяет получить нужную информацию. За счет

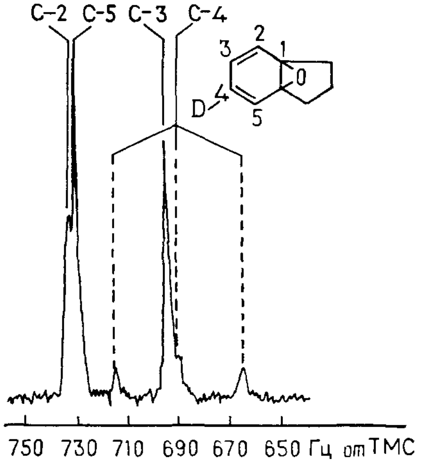
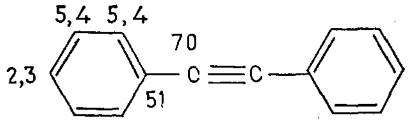


Рис. X. 12. Часть спектра ЯМР ^{13}C-{^{1}H} инданоксида-1,6, селективно меченного по C_4 (Гюнтер, Джикели [8]).

спин-спинового взаимодействия $^{13}C,^{2}H$ в спектре появляются триплетные расщепления резонансных сигналов ^{13}C с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1. Такое расщепление наиболее отчетливо проявляется для непосредственно связанного с дейтерием углерода. Напомним, однако, что, как уже обсуждалось (см. в конце гл. VI), $J(^{13}C,^{2}H) = J(^{13}C,^{1}H)/6{,}5144$. Кроме этого наблюдаются характеристические изотопные эффекты, проявляющиеся в изменении химических сдвигов; они также представляют ценность для диагностики. Этот метод лучше всего пояснить на примере. На рис. X. 12 показаны сигналы олефиновых углеродов в спектре инданоксида-1,6, избирательно дейтерированного в положение 4. Для сильнопольного сигнала в спектре наблюдается триплет, из чего сразу становится ясно, что сигнал в сильном поле принадлежит C_3 и C_4. Заметим, что химические сдвиги C_3 и C_4 различаются. Из-за изотопного эффекта сигнал C_4 смещается на 0,3 м. д. в сильное поле по сравнению с его положением в недейтерированном соединении. Для C_3, расположенного на две связи дальше, этот эффект значительно меньше (0,1 м. д.). Вследствие изотопного эффекта различаются также резонансные сигналы C_2 и C_5; первый в более слабом поле уширен за счет неразрешенного спин-спинового взаимодействия $J(^{13}C,^{2}H)$.

Наконец, в случае сложных структур, таких, как природные соединения, для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C все шире используются измерения T_1. Спин-решеточная релаксация в органических молекулах зависит от расстояний С—Н, и поэтому времена релаксации четвертичных атомов углерода значительно больше, чем у атомов углерода, связанных с водородными атомами. Мы обсудим это кратко позднее. Приме-

ром могут служить значения T_1 (в секундах) для дифенилацетилена:



2.2. Химические сдвиги

Химические сдвиги ядер ^{13}C в органических молекулах занимают область около 250 м. д., а включая крайние значения в высоком поле для тетраиодметана и в слабом поле для карбониевых ионов, даже 650 м. д. Общий обзор представлен на рис. X. 13.

Как и в протонном резонансе, δ-шкалу химических сдвигов ^{13}C можно разделить на подобласти резонансных сигналов алифатических, олефиновых и ацетиленовых углеводородов. Атомы углерода карбонильных групп дезэкранированы наиболее сильно, и их сигналы образуют отдельную область в самом слабом поле. В ранних работах как растворитель и одновременно как эталонное вещество использовался дисульфид углерода, но в последнее время в качестве внутреннего эталона для ЯМР ^{13}C был предложен и принят тетраметилсилан (ТМС). Его преимущество состоит в том, что большинство δ-значений ^{13}C оказываются положительными. Более детальная диаграмма химических сдвигов, подборка значений химических сдвигов ^{13}C для органических соединений и таблица резонансных сигналов

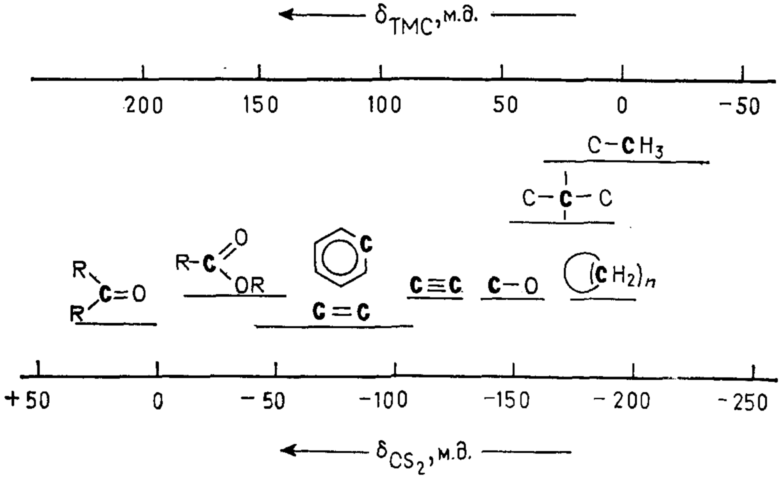


Рис. X. 13. Шкала химических сдвигов ^{13}C органических соединений.

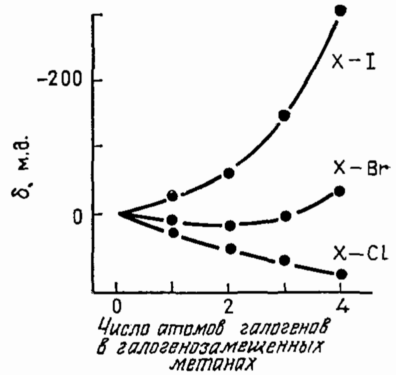


Рис. X. 14. Влияние галогенов на экранирование ^{13}C (Стозерс [9]).

важных растворителей и эталонов включены в приложение (гл. XI).

2.2.1. Теоретическое рассмотрение. Начиная обсуждение корреляции между $\delta(^{13}C)$ и строением, мы вспомним уравнение (II. 4), где константа экранирования σ представляется в виде суммы трех членов — локальных диамагнитного и парамагнитного вкладов и эффекта соседних групп:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} + \sigma' \qquad (X.5)$$

Как и для других тяжелых ядер, химические сдвиги ^{13}C в основном определяются изменениями $\sigma_{\text{пара}}$ и в меньшей степени $\sigma_{\text{диа}}$. Эффекты соседних групп, столь хорошо изученные в протонном резонансе, имеют лишь малое значение.

Для некоторого атома углерода C_i можно полуэмпирически оценить изменения $\sigma_{\text{диа}}$, индуцированные заместителем, по уравнению, сходному с формулой Лэмба для свободного атома;

$$\sigma^i_{\text{диа}} = \frac{\mu_0}{4\pi}\,\frac{e^2}{3m_e} \sum_{j \neq i} Z_j R_{ij}^{-1} \qquad (X.6)$$

где Z_j — атомный номер ядра j, R_{ij} — расстояние между ядрами, а все остальные члены — хорошо известные постоянные. Этот вклад особенно важен в случае соседних тяжелых атомов, где наблюдается повышение экранирования с ростом атомного номера. Для галогенов этот эффект сильнее всего выражен в случае иода, и его называют *эффектом тяжелого атома* (рис. X. 14).

В ранних теоретических работах для парамагнитного члена было получено выражение

$$\sigma^i_{\text{пара}} \approx -\frac{1}{\Delta E}\left(\frac{1}{r_i^3}\right)_{2p} \sum_{j \neq i} Q_{ij} \qquad (X.7)$$

где ΔE — средняя энергия возбуждения, r_i — усредненный радиус $2p$-орбиталей, а Q_{ij} — член, учитывающий порядок связи и возникающий при наличии π-связей.

Как оказалось, структурные изменения обычно влияют на все отдельные вклады в σ. Лишь в редких случаях специальным исследованием было подтверждено преобладающее влияние одного из них. Тем не менее уравнение (X. 7) продолжает использоваться как основное при интерпретации главных особенностей экранирования углерода, так как оно позволяет обсуждать экспериментальные данные в химических терминах.

Поскольку $\sigma_{\text{пара}}$ зависит от ΔE, то важное значение имеют все электронные переходы ($\sigma \to \pi^*$, $\pi \to \sigma^*$, $\sigma \to \sigma^*$, $n \to \pi^*$ и и $n \to \sigma^*$), кроме переходов $\pi \to \pi^*$, которые исключаются по соображениям симметрии. Самые большие вклады дают обычно переходы с наинизшей энергией.

Увеличение сдвигов сигналов ^{13}C в ряду алканы — алкены — карбонильные соединения в связи с этим не является неожиданным. Для последней группы соединений была обнаружена линейная корреляция между длиной волны перехода $n \to \pi^*$ и химическим сдвигом карбонильного углерода.

Член, учитывающий порядок связи, по своему влиянию превосходит дополнительные изменения, которые наиболее значительны для центрального атома углерода в аллене и для алкинов:

	$H_3C—CH_3$	$H_2C=CH_2$	$H_2C=C=CH_2$	$HC\equiv CH$
δ	5,9	123,3	74,8 213,5	71,9

Для алкинов теория дает $\sum\limits_{j \neq i} Q_{ij} = 0$, как и для алканов, а для аллена $\sum\limits_{j \neq i} Q_{ij} = 0{,}8$.

По всей видимости, самым важным вкладом в $\sigma_{\text{пара}}$ или, по крайней мере одним из самых важных, как об этом чаще всего свидетельствуют экспериментальные данные, является член $(r_i^{-3})_{2p}$, который можно связать с плотностью заряда. Частичный отрицательный заряд приводит к увеличению r_i (расширение орбитали) и вследствие этого к уменьшению $\sigma_{\text{пара}}$, что вызывает рост экранирования. Для частичного положительного заряда наблюдается противоположный эффект сжатия орбитали, приводящий к дезэкранированию. Эта зависимость химических сдвигов ^{13}C от заряда была установлена на ранних стадиях развития метода. Было выведено эмпирическое соотношение, основанное на данных ЯМР ^{13}C для бензола и ароматиче-

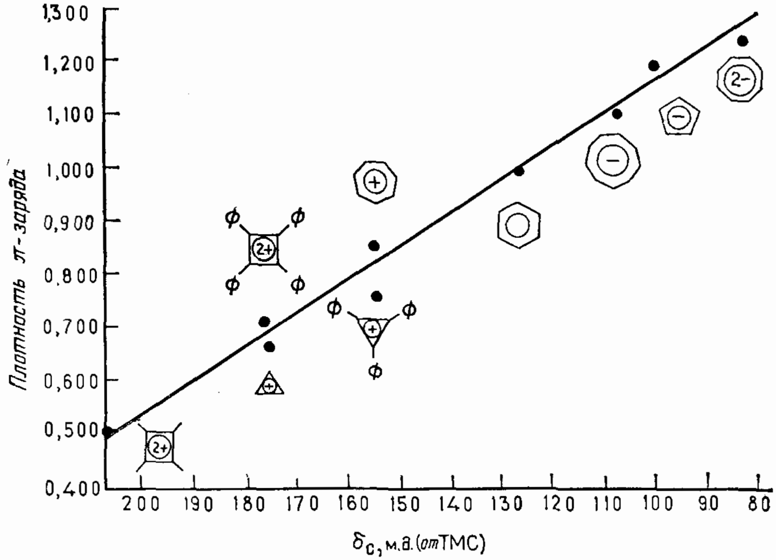


Рис. X. 15. Корреляция химических сдвигов ^{13}C и π-электронных плотностей в ароматических системах (Ола, Матеску [10]).

ских ионов и соответствующих изменениях плотности π-заряда Δρ:

$$\Delta\sigma = 160\,\Delta\rho \qquad (X.8)$$

Расширенная диаграмма этой корреляции представлена на рис. IX. 15.

Уравнение (X. 8) аналогично подобной корреляции, найденной для протонов (уравнение IV. 2). Однако заметим, что природа этих двух корреляций различна, так как в случае протонов за нее были ответственны изменения локального диамагнитного вклада.

На основе уравнения (X. 8) был проведен регрессионный анализ огромного разнообразия данных, и соответственно были получены разные коэффициенты пропорциональности — от 60 до 360. Это и не удивительно, если мы вспомним о том, что различные члены в уравнении (X. 7) взаимозависимы. Использовались также разные методы расчета изменений зарядовой плотности, как расчеты в чисто π-электронном приближении, так и расчеты с учетом σ-электронов. Поэтому численные расчеты для оценки Δσ и Δρ по такому простому уравнению, как (X. 8), с некоторым коэффициентом пропорциональности ограничены определенными классами соединений.

Зависимость экранирования ^{13}C от плотности заряда делает также понятным тот факт, что при попытках рационального

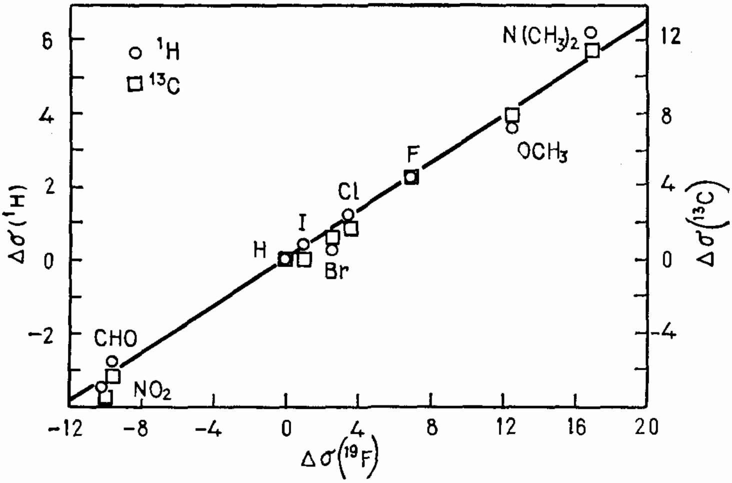
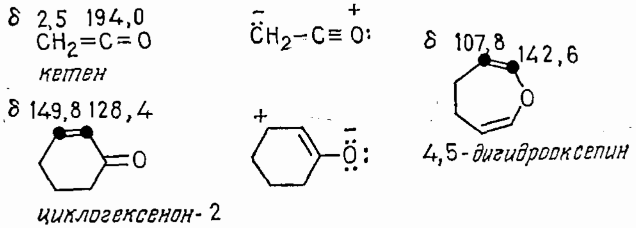
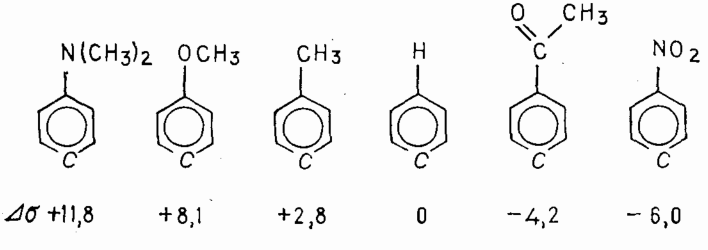


Рис. X. 16. Корреляция между резонансными частотами ^{1}H и ^{13}C в *пара*-положении монозамещенных бензолов и резонансными частотами ^{19}F в соответствующих *пара*-замещенных фторбензолах. Значения Δσ даны в миллионных долях относительно бензола (Эмсли, Филипс [11]).

объяснения химических сдвигов часто полезными оказываются резонансные структуры. Иллюстрациями могут служить следующие примеры:



Мезомерный эффект заместителя также проявляется в изменениях положения резонансных сигналов ^{13}C, что показывают данные для пара-углеродов ряда замещенных бензолов:



В *орто*-положении дополнительно может проявляться пространственный эффект.

Поскольку корреляции между химическими сдвигами и плотностью заряда существуют также для протонов и ядер ^{19}F, то не удивительно, что химические сдвиги всех трех ядер часто линейно связаны друг с другом. На рис. X. 16 это ясно видно на примере резонансных сигналов ^{1}H и ^{13}C в *пара*-положении монозамещенных бензолов, положение которых сравнивается с химическими сдвигами ^{19}F в *пара*-замещенных фторбензолах.

Другое наблюдение, связанное с влиянием плотности заряда, состоит в том, что альтернантные и неальтернантные π-электронные системы сильно различаются своими спектрами ЯМР ^{13}C. В неальтернантных системах зарядовая плотность распределена неравномерно, поэтому их спектры ЯМР ^{13}C сильно растянуты и занимают значительно бóльшую область сдвигов, чем спектры альтернантных систем. Пример представлен на рис. X. 17.

Наконец, большие сдвиги сигналов в спектрах ^{13}C наблюдаются при протонировании и депротонировании, поэтому развитие ЯМР ^{13}C принесло особенно большую пользу в исследованиях карбанионов и карбокатионов. Для иллюстрации эффекта протонирования на рис. X. 18 показана зависимость положения сигналов ^{13}C в спектре пиридина от pH. Здесь переход от свободного амина к пиридиниевому иону сопровождается большим изменением химических сдвигов. Интересно отметить, что здесь только сигналы C_4 и $C_{3,5}$ смещаются в ожидаемом направлении — в слабое поле при возрастании положительного

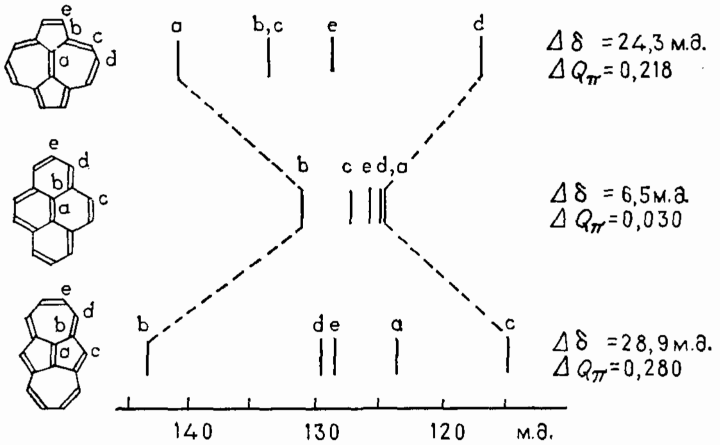


Рис. X. 17. Химические сдвиги ^{13}C и разность зарядовой плотности в пирене и двух изомерных системах — дициклопентагепталене и дициклогептапенталене; значения ΔQ_π рассчитаны методом ППДП/2 (Гюнтер, Шмиклер [12]).

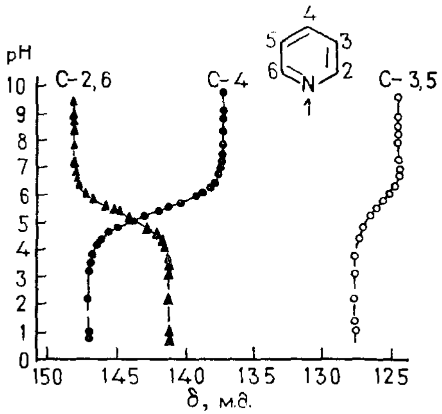


Рис. X. 18. Зависимость положения сигналов в спектре пиридина от pH раствора (Брайтмаер, Спон [13]).

заряда. Экранирование α-углеродных атомов изменяется в противоположном направлении. Однако это можно объяснить, если мы вспомним, что протонирование азота изменяет тип электронных переходов этого атома. Замена перехода $n \rightarrow \pi^*$ на переход $\sigma \rightarrow \pi^*$ увеличит ΔE. Если этот эффект является доминирующим, то $\sigma_{\text{пара}}$ уменьшится, а изменение экранирования изменится так, как действительно и наблюдается.

Особенно сильные сдвиги сигналов в слабое поле происходят, как и следовало ожидать, в спектрах ЯМР ^{13}C *карбокатио-*

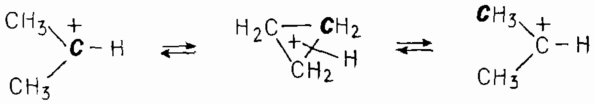
Таблица X. 6. Химические сдвиги ядер ^{13}C в карбониевых ионах (δ_{TMC}, м. д.)

	$^{13}\overset{+}{C}$	$^{13}CH_3$
$(CH_3)_3\overset{+}{C}$	328	47
$(CH_3)_2\overset{+}{C}H$	318	60
$(CH_3)_2\overset{+}{C}C_2H_5$	332	43
$(CH_3)_2\overset{+}{C}$—циклопропил	280	27
$C_6H_5\overset{+}{C}(CH_3)_2$	254	-
$(C_6H_5)_2\overset{+}{C}CH_3$	198	-
$(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$	211	-

нов. Пример этого явления уже был показан на рис. IX. 18. С помощью ЯМР ^{13}C можно также изучать делокализацию положительного заряда на соседние атомы углерода в таких системах.

Как показывают данные табл. X. 6, сигналы центральных атомов углерода в системах с заместителями, стабилизирующими катионный центр, такими, как циклопропильная или фенильная группы, испытывают значительно меньший парамагнитный сдвиг, чем положительно заряженные атомы углерода в простых алкильных катионах, где заряд слабо делокализуется на заместители. Аномальный парамагнитный сдвиг при переходе от дифенилметилкарбониевого иона к трифенилметильному катиону обусловлен пространственными затруднениями в последнем. В нем фенильные группы не могут быть копланарны, и вследствие этого стабилизация положительно заряженного центра за счет сопряжения понижается.

С помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C можно также показать, что ряд карбокатионов претерпевает быстрые перегруппировки. Так, было установлено, что изопропильный катион **208**, меченный на 50 % углеродом-13 в положении 2, претерпевает перегруппировку с периодом полупревращения 1 ч при —60°, в результате чего метка распределяется поровну между всеми тремя углеродами. Вероятно, эта перегруппировка протекает через протонированный циклопропан **209**.



208 **209** **208′**

Заканчивая этот раздел, обсудим кратко вклад члена σ′ в уравнении (X. 5). Относительно эффектов магнитной анизотропии можно сказать, что изменения Δσ здесь зависят только от величины Δχ и соответствующей геометрии. Поэтому возникающие за счет этих эффектов сдвиги по порядку величины такие же, как в протонном резонансе. Они обычно меньше 1 м. д. и в спектроскопии ЯМР ^{13}C полностью маскируются более значительными изменениями $\sigma_{пара}$ и $\sigma_{диа}$. В частности, в углеродном резонансе практически несущественным оказывается эффект кольцевого тока. Это подтверждается тем фактом, что в δ(^{13}C)-шкале ароматические и олефиновые атомы углерода дают резонансные сигналы в одной области. Лишь в ряде тщательно выбранных случаев было установлено, что изменения δ′(^{13}C) в них можно приписать эффектам экранирования, свойственным циклическим π-системам. Поэтому обнаружение

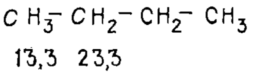
эффектов кольцевого тока является областью только спектроскопии протонного магнитного резонанса.

В противоположность этому для большого числа случаев, например для карбоксилат-ионов и протонированных аминов, было показано, что вклад эффекта электрического поля в экранирование углерода значителен. Конечно, изменения $\Delta\sigma$ за счет поляризации связей являются бесспорным следствием изменений $\sigma_{\text{пара}}$ и $\sigma_{\text{диа}}$, а качественная оценка эффекта электрического поля с помощью классических уравнений, подобных уравнению (IV. 14), просто представляет другой подход к этому явлению. Аналогично и эффект вандерваальсовых взаимодействий, который, по всей вероятности, связан с γ-эффектом, обсуждаемым ниже, можно трактовать с позиций моделей поляризации связи.

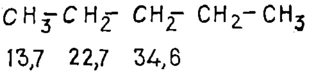
2.2.2. Эмпирические корреляции. Уже на начальном этапе развития спектроскопии ЯМР ^{13}C было предложено большое число эмпирических соотношений между химическими сдвигами и молекулярным строением, которые наиболее полезны для анализа спектров ^{13}C. Некоторые из них можно разумно объяснить на основе концепций, обсуждавшихся в предыдущем разделе, но можно рассматривать их также как чисто эмпирические корреляции, которые более или менее самосогласованы.

Лучше всего известны эффекты заместителей в алканах. Замена водородного атома метильной группой вызывает дезэкранирование α- и β-углеродов на 9—10 м. д. и экранирование γ-углерода на 2,5 м. д. Эти эффекты отчетливо подтверждаются при сравнении данных для пентана **211** и разветвленных углеводородов **212** и **213** с химическими сдвигами в бутане **210** как эталонном соединении. Они строго постоянны для всей серии, и можно использовать эмпирическое правило аддитивности для предсказания химического сдвига углеродов в алкановой цепи:

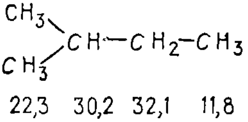
$$\delta(C_i) = B + \sum_j n_j A_j \qquad \text{(X.9)}$$



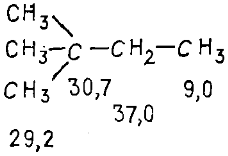
210



211



212



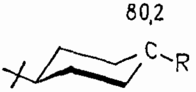
213

Постоянная B здесь почти равна химическому сдвигу метана (δ — 2,3), A_j — инкременты химического сдвига для α-, β- или γ-заместителей, n_j — число заместителей в данном положении. С помощью регрессионного анализа были найдены значения $A_\alpha = +9{,}1$, $A_\beta = +9{,}4$ и $A_\gamma = -2{,}6$ м. д. Были предложены и более разработанные уравнения, содержащие поправочные члены, учитывающие разветвление.

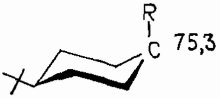
Метильное замещение в циклоалканах также характеризуется типичными инкрементами, но отличающимися от таковых в соединениях с открытой цепью. Для циклогексана (δ 27,6) были найдены следующие параметры для экваториального и аксиального заместителей:

	Аксиальный	Экваториальный
α-эффект	+1,4	+6,0
β-эффект	+5,4	−9,0
γ-эффект	−6,4	0

Различие в эффектах между аксиальным и экваториальным заместителями важно для конформационного анализа, где по данным ЯМР ^{13}C можно определить стереохимию различных конформеров. Яркий пример представляют два циклогексана: ***214а*** *и* ***214б***, где разные α-эффекты характеризуют аксиальный и экваториальный изомеры.



214а



214б

В случае алкенов можно предсказать химический сдвиг олефинового углерода $\underline{C}$ по инкрементам, приведенным ниже, использовав как точку отсчета химический сдвиг этилена (123,2 м. д.). Интересно различие знаков β-эффекта (инкременты для C_β и $C_{\beta'}$ соответственно):

$$\begin{array}{lccccccc} \Delta\sigma: & +0{,}4 & -6{,}8 & -7{,}7 & & +6{,}5 & +1{,}6 & -1{,}1 \\ & C_\gamma - & C_\beta - & C_\alpha - & \underline{C} = C - & C_{\alpha'} - & C_{\beta'} - & C_{\gamma'} \end{array}$$

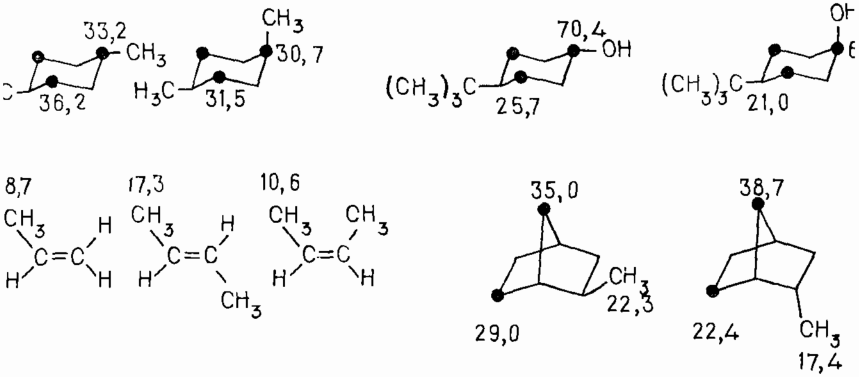
Разумеется, такие схемы можно расширить и на другие заместители. В литературе можно найти много разных правил аддитивности для различных классов соединений. По очевидным причинам мы не можем здесь рассматривать их детально и закончим наше обсуждение коротким резюме в виде табл. X.7. Дополнительно значения химических сдвигов ^{13}C приведены в приложении (гл. XI).

Таблица X.7. Изменение химических сдвигов Δδ (м. д.) ядер ^{13}C в замещенных алканах, алкенах и бензолах под влиянием заместителей [14]

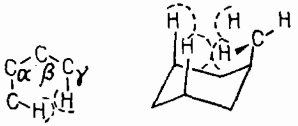
Заместитель	Алканы α	Алканы β	Алканы γ	Алкены α	Алкены β	Бензолы α	Бензолы β	Бензолы γ
F	70,1	7,8	—6,8	24,9	—34,3	35,1	—14,3	0,9
Cl	31,0	10,0	—5,1	2,6	—6,1	6,4	0,2	1,0
Br	18,9	11,0	—3,8	—7,9	—1,4	—5,4	3,3	2,2
I	—7,2	10,9	—1,5	—38,1	7,0	—32,3	9,9	2,6
OR	49,0	10,1	—6,2	29,4	—38,9	30,2	—14,7	0,9
$OCOCH_3$	52,0	6,5	—6,0	18,2	—27,1	23	—6	1
NR_2	28,3	11,3	—5,1	—	—	22,4	—15,7	0,8
NO_2	61,6	3,1	—4,6	22,3	—0,9	19,6	—5,3	0,8
CN	3,1	2,4	—3,3	—15	+15	—16,0	3,5	0,7
COOH	20,1	2,0	—2,8	4,2	8,9	2,4	1,6	—0,1
CHO	29,9	—0,6	—2,7	13,6	13,2	9,0	1,2	1,2
$CH{=}CH_2$	21,5	6,9	—2,1	14,8	—5,8	7,6	—1,8	—1,8
$C{\equiv}CH$	4,4	5,6	—3,4	—	—	—6,1	3,8	0,4
C_6H_5	22,1	9,3	—2,6	12,5	—11,0	13,0	—1,1	0,5
CH_3	9,1	9,4	—2,5	12,9	—7,4	9,3	0,6	0

Среди эмпирических наблюдений одним из наболее часто обсуждаемых является γ-эффект, т. е. изменение экранирования атома углерода при введении заместителя в γ-положение (см. выше A_γ-значения для алканов). Он не огранчивается алкильными группами в алканах, а наблюдается также для других заместителей и в таких структурах, как замещенные циклогексаны, бициклические системы и олефины. Как показывают некоторые избранные примеры в табл. X.8, сильнопольные сдвиги наблюдаются во всех классах, где стереохимия системы при-

Таблица X.8. γ-Эффект в ЯМР-^{13}C (δ_{TMC}, в м. д.)



водит к вандерваальсовым взаимодействиям, подобным указанным на диаграмме **215**



215

Это наводит на мысль, что физической причиной сильнопольного сдвига является поляризация С—Н-связи, но, по всей видимости, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования для доказательства этого утверждения. Тем не менее γ-эффект является важным средством стереохимических исследований.

2.3. Спин-спиновое взаимодействие ядер углерода-13

Существуют три важные группы констант спин-спинового взаимодействия в спектроскопии ЯМР ^{13}С: ^{13}С,^{13}С; ^{13}С,^{1}Н и ^{13}С,Х, где Х — другое ядро с магнитным моментом. Интересно отметить, что экспериментальные методы определения этих констант значительно различаются.

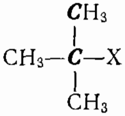
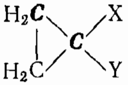
Во-первых, константы спин-спинового взаимодействия ^{13}С,^{13}С обычно можно измерить только для соединений, меченных изотопом ^{13}С, поскольку природное содержание его мало. В редких случаях при использовании чистых жидкостей и длительных накоплений сигнала ССИ удалось измерить эти константы и для немеченых систем по ^{13}С-сателлитам в спектрах ЯМР ^{13}С.

Во-вторых, накоплен обширный набор данных по константам ^{13}С,^{1}Н, главным образом для прямых констант через одну связь. Они измерялись по спектрам протонного резонанса, как было описано в гл. III, а в последнее время и по спектрам ЯМР ^{13}С. Точное определение этих констант требует проведения полного анализа протонно-связанного спектра. При записи таких спектров с успехом используется метод импульсной развязки, описанный в разд. 2.

Наконец, константы ^{13}С,Х, где Х = ^{19}F, ^{31}Р и т. д., проще всего измерить в спектрах ^{13}С соответствующих соединений при полной развязке от протонов.

2.3.1. Константы спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}С и химическая структура. Из данных, собранных в табл. X. 9, ясно видно, *что константы спин-спинового взаимодействия ^{13}С,*

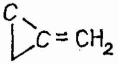
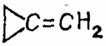
Таблица X.9. Константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C,^{13}C$ (Гц)

$H_3\mathbf{C}-\mathbf{C}H_3$	34,6		X = CH_3		36,9
$H_2\mathbf{C}=\mathbf{C}H_2$	67,6		NH_2		37,1
$H\mathbf{C}\equiv\mathbf{C}H$	171,5		OH		39,5
$C_6H_5-H_2\mathbf{C}-\mathbf{C}H_3$	34		Cl		40,0
$C_6H_5-H\mathbf{C}=\mathbf{C}H_2$	70		Br		40,2
$C_6H_5-\mathbf{C}(=O)-\mathbf{C}H_3$	43				
			X	Y	
$H_3\mathbf{C}-\mathbf{C}\equiv N$	57,3		Br	H	13,3
			I	H	12,9
			Cl	Cl	15,5

^{13}C *через одну связь* очень чувствительны к природе углерод-углеродной связи, соединяющей взаимодействующие ядра. Для углеводородов наблюдается зависимость от произведения S-характеров орбиталей ϕ_i и ϕ_j, образующих σ-связь C_iC_j:

$$^1J(^{13}C,\ ^{13}C) = 550s(i)\,s(j) \qquad (X.10)$$

В основе этой корреляции лежит предположение, что среди различных механизмов, дающих вклад в спин-спиновое взаимодействие, доминирует только один, так называемый *контактный член Ферми*. Его величина определяется электронной плотностью на ядре (откуда и происходит название «контактный член»), а вследствие этого лишь s-орбитали могут участвовать во взаимодействии. Эту точку зрения подтверждают следующие экспериментальные данные:

	$CH_2=C=CH_2$		
$^1J(^{13}C,^{13}C)$, Гц	98,7	23,2	95,2
$s(i)s(j)$	$\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}=\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}\cdot\frac{1}{4}=\frac{1}{24}$	$\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}=\frac{1}{6}$

При вычислении s-характера гибридных орбиталей в трехчленном цикле циклопропана здесь использовалась модель Уолша.

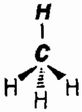
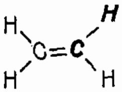
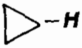
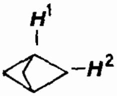
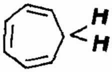
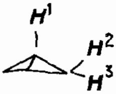
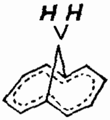
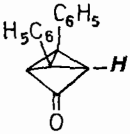
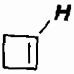
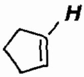
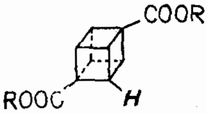
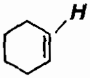
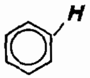
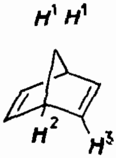
Среди констант спин-спинового взаимодействия $^{13}C,^1H$ большой интерес для химиков представляет структурная зависимость $^1J(^{13}C,^1H)$, которую иллюстрируют данные для большого числа примеров в табл. X.10. Для углеводородов было выведено эмпирическое соотношение

$$^1J(^{13}C,\ ^1H) = 500s(i) \qquad (X.11)$$

По аналогии с уравнением (X.10) (отметим, что в этом случае $s(j) = 1$ для $1s$-орбитали водорода), оно связывает константу с s-характером $s(i)$ связи C—H, участвующей в передаче спин-спинового взаимодействия. Измеряя $^1J(^{13}C,^1H)$, можно получить информацию о гибридизации данного атома углерода, поскольку

s-характер в свою очередь связан с параметром гибридиза
λ^2 sp^{λ^2}-орбитали углерода соотношением $s(i) = 1/(1+\lambda^2)$

Таблица X. 10. Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C, ^1H чер
одну связь (Гц)

	125		157
$HC\equiv CH$	250		
	134		142
	161		178,5
	(1) 164 (2) 144		131
	(1) 202 (2) 170 (3) 152		142
	190		220
	200		170
			162
	160		158
			159
	(1) 135,5 (2) 146 (3) 172,5	CH_3Cl	151
		CH_2Cl_2	178
		$CHCl_3$	209

В частности, представляет интерес замечательная зависимость $^1J(^{13}C, ^1H)$ в циклоалканах от *размера цикла*, придающая этим величинам важное значение как средству диагностики. Так, трехчленные циклы можно идентифицировать по их большому значению $^1J(^{13}C, ^1H)$. Для циклопропана найденное значение 161 Гц, типичное для связи C—H sp^2-гибридного углерода, находится в согласии с моделью Уолша для типа связи в трехчленном цикле. Из уравнения (X. 11) следует, что s-характер орбитали углерода, участвующей в связи C—H, составляет 32 %, что соответствует $sp^{2,1}$-гибридизации. В свою очередь это дает высокий p-характер для C—C-связей (82 %).

Были также попытки делать заключение о валентных углах в рассматриваемых группах CH_2 на основании констант спин-спинового взаимодействия $^{13}C^1H$. Однако этот параметр лучше отражает *межорбитальные углы*, а следует помнить, что эти углы часто существенно отличаются от углов между осями, соединяющими ядра. Важно и то, что кроме изменений в гибридизации на величину $^1J(^{13}C, ^1H)$ сильно влияют и некоторые другие факторы. В частности, электроотрицательные заместители могут привести к значительным ее изменениям, как это видно из величин для хлорметанов в табл. X. 10. Возможно, эти изменения определяются изменениями эффективного заряда на атоме углерода.

Геминальные и *вицинальные* константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C, ^1H$, которые мы здесь не будем рассматривать, меньше, чем прямые константы, примерно в 20 раз. Поэтому их труднее определить, поскольку соответствующие ^{13}C-сателлиты в протонных спектрах расположены очень близко к интенсивным сигналам молекул, содержащих изотоп ^{12}C, а для определения по спектрам ^{13}C обычно необходимо проводить полный анализ сложных спиновых систем.

Константы спин-спинового взаимодействия через одну связь между ^{13}C и ^{19}F больше, чем между ^{13}C и ^1H. Они изменяются от 170 до 400 Гц и отрицательны. В противоположность этому знак $^1J(^{13}C, ^1H)$ положителен, поэтому знаки других констант спин-спинового взаимодействия часто с помощью локального двойного резонанса (спин-тиклинг) определяют по отношению к $^1J(^{13}C, ^1H)$.

2.4. Скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C

С введением импульсной фурье-спектроскопии стало возможным легкое определение скоростей спин-решеточной релаксации ядер в органических молекулах с помощью экспериментов типа инверсия — восстановление или подобных им импульсных методик. Мы обсуждали их в гл. VII, а применение для ^{13}C было проиллюстрировано рис. X. 9. Какую же информацию

можно извлечь из таких экспериментов и как скорости спин-решеточной релаксации связаны с явлениями, представляющими химический интерес?

Как подчеркивалось в гл. VII, спин-решеточную релаксацию вызывают флуктуирующие магнитные поля, приводящие к возникновению радиочастотных колебаний, соответствующих переходам ЯМР. Существует несколько источников таких флуктуирующих полей, и поэтому несколько механизмов дают вклад в релаксацию. Для нас в первую очередь представляет интерес *диполярный механизм релаксации*, где флуктуирующее поле возникает за счет модуляции диполярного спин-спинового взаимодействия. Локальное магнитное поле, индуцируемое на ядре соседним магнитным диполем, определяется уравнением (I. 12). Его зависимость от времени для внутримолекулярных взаимодействий определяется изменениями угла θ, для межмолекулярных взаимодействий — изменениями как угла θ, так и расстояний r между ядрами.

Для ядра ^{13}C наибольший вклад в релаксацию дают связанные с ним протоны, а модуляция диполярного взаимодействия возникает за счет молекулярного движения в жидкой фазе. Из теоретического рассмотрения следует, что скорость диполярной релаксации $R_1^{DD} = (1/T_1)^{DD}$ можно связать с расстоянием между ядрами r и временем корреляции τ_c с помощью уравнения

$$R_1^{DD} = \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r^{-6} \tau_c \qquad (X.\,12)$$

где все остальные множители — хорошо известные константы. Время корреляции характеризует реориентацию молекулы в жидкости и для невязких растворов веществ с молекулярной массой до 500 по порядку величины близко к 10^{-10} с.

Таким образом, уравнение (X. 12) создает основу для получения информации о внутримолекулярных расстояниях и молекулярной динамике в жидком состоянии. Для правильной интерпретации экспериментальных данных нужно определить, в какой степени другие факторы влияют на наблюдаемую скорость релаксации. Наиболее подходящий способ для этого — измерение коэффициента увеличения η_i интенсивности сигнала за счет ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО), поскольку ЯЭО сам зависит от диполярной релаксации. Как указывалось в гл. IX, для чисто диполярной релаксации ЯЭО достигает максимального значения $\eta = (1/2)(\gamma_H/\gamma_C) = 1{,}988$. Если релаксация протекает по диполярному механизму лишь частично, то ее вклад дается выражением

$$\text{Диполярная релаксация} = \frac{\eta_i}{1{,}988} \cdot 100\,(\%) \qquad (X.\,13)$$

и $$R_1^{DD} = R_1^{\text{набл}} \cdot \frac{\eta_i}{1{,}988} \cdot 100 \qquad (X.\,14)$$

Зависимость R_1^{DD} от расстояния между ядрами r создает основу для использования измерений T_1 в целях отнесения, что указывалось в разд. 2.1.2. Значения T_1 для четвертичных атомов углерода и атомов углерода, связанных с протонами в группах CH, CH_2 и CH_3, существенно различны и лежат в пределах 20—100 с и 1—20 с соответственно.

Молекулярное движение оказывает влияние на R_1^{DD} через время корреляции τ_c. Для жестких систем с изотропным беспорядочным движением, таких как адамантан, движение можно описать одним τ_c и R_1^{DD} является функцией числа присутствующих протонов. Так, для адамантана $R_1^{DD}(CH) = 49$ мс$^{-1}$, а $R_1^{DD}(CH_2) = 88$ мс$^{-1}$. При анизотропном движении разные связи C—H описываются различными временами корреляции. Например, скорости релаксации *орто*- и *мета*-атомов углерода в дифенилацетилене составляют 182 мс$^{-1}$, а для углерода в *пара*-положении — 417 мс$^{-1}$. Последний релаксирует быстрее, поскольку $\tau_c(\textit{пара}) > \tau_c(\textit{орто, мета})$, так как молекула вращается преимущественно вокруг своей длинной оси.

Таким образом, R_1^{DD} служит чувствительным тестом на молекулярную динамику. Интересным направлением в этой области является изучение сегментального движения, т. е. локальных движений алифатической цепи. Значения T_1 можно определить как для атомов углерода, так и для протонов. Поэтому можно получить большой набор экспериментальных данных, достаточный для описания некоторых аспектов динамического поведения молекул, имеющих цепочечное строение.

Например, для деканола-1 получены следующие значения R_1^{DD} ^{13}C:

	H_3C—	CH_2—	CH_2—	CH_2—	$(CH_2)_5$—	CH_2—OH
R_1^{DD}, (c^{-1})	0,32	0,45	0,64	0,91	1,2—1,3	1,54

Возрастание их величин при приближении к группе OH указывает на возрастание эффективного времени корреляции и уменьшение подвижности, обусловленное водородными связями. Но количественная трактовка таких результатов вовсе не является простой, поскольку необходимо использовать сложные модели для разделения эффектов сегментального движения и движения молекулы как целого.

Литература *

1. *Mooney E. F.*, An Introduction to ^{19}F NMR Spectroscopy, Heyden-Sadtler, London, 1970.
2. *Roberts J. D., Caserio M.*, Basic Principles of Organic Chemistry, W. A. Benjamin, New York, 1965.
3. Spektrenkatalog, Bruker-Physik, Karlsruhe, Germany.
4. Technical Bulletin, Joel-Kontron Co., Munich, Germany.
5. *Reich J. J., Jautelat M., Messe M. T., Weigert F. J., Roberts J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7445 (1970).
6. *Bremser W., Hill H. P. W., Freeman R., Messtechnik*, **78**, 14 (1971).
7. *Ewers U.*, Dissertation, Cologne, 1975.
8. *Günther H., Jikeli G.*, Chem. Ber., **106**, 1863 (1973).
9. *Stothers J. B.*, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.
10. *Olah G. A., Mateescu G. P.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1430 (1970).
11. *Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H.* (Editors), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 7, p. 52, Pergamon Press, Oxford, 1966.
12. *Günther H., Schmickler H.*, Pure Appl. Chem., **44**, 807 (1975).
13. *Breitmaier E., Spohn K. H.*, Tetrahedron, **29**, 1145 (1973).
14. *Clerc J. T., Pretsch E., Sternhell S.*, ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1973.

Рекомендуемая литература

Учебники: Б44, Б53—Б59.

Обзорные статьи

а) *Mooney E. F., Winson P. H.*, Fluorine — 19 — Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: E. F. Mooney (Editor), Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 1, Academic Press, New York, 1968; *Jones K., Mooney E. F.*, ibid., Vols. 3, 4 and 5A.

б) *Emsley J. W., Phillips L.*, Fluorine Chemical Shifts. In: J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe (Editors), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. **7**, Pergamon Press, Oxford.

в) *Emsley J. W., Phillips L., Wray V.*, Fluorine Coupling Constants. In: J. W. Emsley, J. Feeney and Sutcliffe L. H. (Editors), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 10, Pergamon Press, Oxford, 1966.

г) *Pregosin P. S., Randall E. W.* ^{13}C-Nuclear-Resonance. In: F. C. Nachod and I. J. Zuckerman (Editors), Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 4, Academic Press, New York, 1971.

д) *Breitmaier E., Jung G., Voelter W.*, Pulse Fourier Transform ^{13}C NMR Spectroscopy. Angew. Chem., **83**, 659 (1971). Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **10**, 673 (1971).

е) *Günther H.*, Physikalische Methoden in der Chemie: Kohlenstoff-13 NMR-Spectroscopie, Chem. Unserer Zeit, **8**, 45 and 84 (1974).

ж) *Gray G. A.* Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Anal. Chem., **47**, 546A (1975).

з) *Levy G. C.*, Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Studies and Their Application to Organic Chemical Problems, Accouts. Chem. Res., **6**, 161 (1973).

---

* Ссылки с индексом Б см. в разд. «Библиография» в конце книги. — *Прим. перев.*

и) *Breitmaier E., Spohn K. H., Berger S.*, ^{13}C Spin-Lattice Relaxation Times and the Mobility of Organic Molecules in Solution, Angew. Chem., **87**, 162 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **14**, 144 (1975).

к) *Mann B. E.*, Dynamic ^{13}C NMR Spectroscopy. In: J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe (Editors), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 11, Pergamon Press, Oxford. См. Б74.

л) *Shoolery J. N.*, Some Quantitative Applications of ^{13}C NMR Spectroscopy. In: C. P. Poole, H. Farach, Relaxation in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, Vol. 11, 1971. См. Б47.

м) *Nelson G. L., Williams E. A.*, Electronic Structure and ^{13}C-NMR, Progr. Phys. Org. Chem., **12**, 229 (1976).

н) *Hehre W. J., Taft R. W., Topsom R. D.*, Ab Initio Calculations of Charge Distributions in Monosubstituted Bensenes and Meta and Para-Substituted Fluorobensenes. Comparison with ^{1}H, ^{13}C and ^{19}F Substituent Shifts, Progr. Phys. Org. Chem., **12**, 159 (1976).

о) *Martin G. J., Martin M. L., Odot S.*, Theoretical and Empirical Calculations of the Carbon Chemical Shift in Terms of Electronic Distribution in Molecules, Org. Magn. Resonance, **7**, 2 (1975).

Глава XI

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. «ЭФФЕКТЫ КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ» В БЕНЗОЛЕ

Влияние магнитной анизотропии бензольного кольца на резонансные частоты соседних протонов графически представлено на рис. XI. 1. Линии равного экранирования или дезэкранирования представлены в системе координат, начало которой располагается в центре кольца. z-Координата (в единицах радиуса кольца 0,139 нм) направлена вдоль оси симметрии шестого порядка перпендикулярно плоскости кольца, а абсцисса ρ (также в единицах радиуса) направлена от центра в направлении C—H-связи. Вклад $\Delta\sigma$ в экранирование дан в м. д.

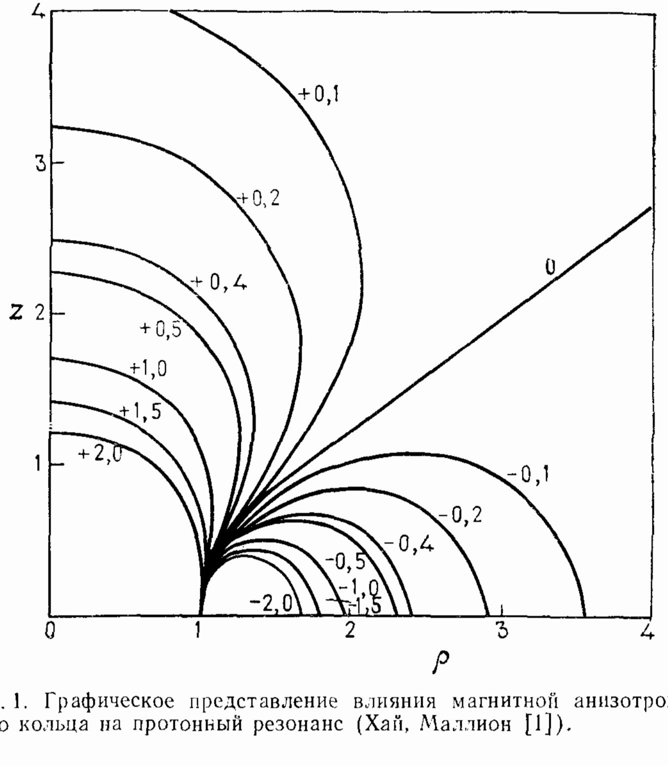


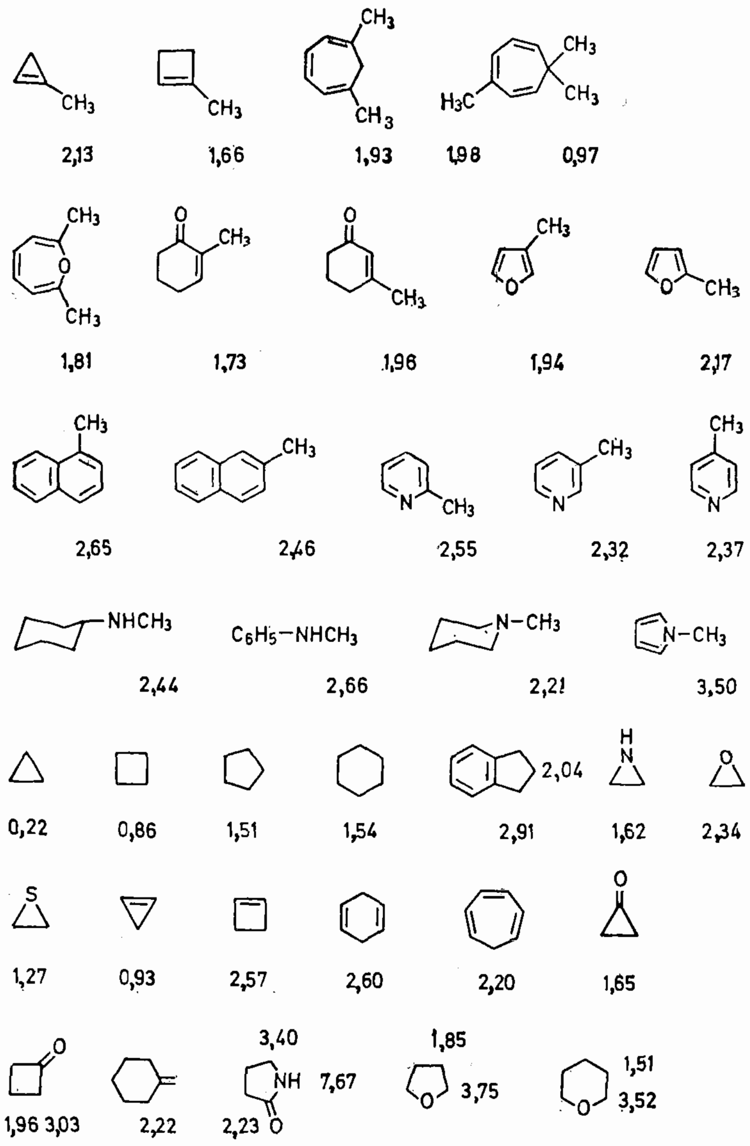
Рис. XI. 1. Графическое представление влияния магнитной анизотропии бензольного кольца на протонный резонанс (Хай, Маллион [1]).

2. ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОНОВ И КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H—H

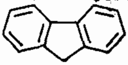
Дополнительные данные, касающиеся взаимосвязи параметров спектров ЯМР ^{1}H и структуры органических соединений, обсужденной в гл. IV, даны в табл. XI. 1 и XI. 2.

Таблица XI.1. Химические сдвиги протонов (δ-шкала, м. д.) некоторых органических соединений

А. Метильные и метиленовые протоны



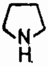
Продолжение таб.



3.81

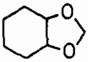
$C_6H_5-CH_2-C_6H_5$

3.92

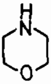


1.58
2.75
2.01

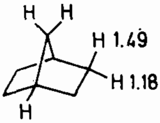
1.50
2.74
1.84



5.90
1.21

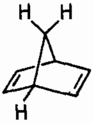


2.87
3.67
2.00



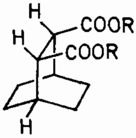
2.20

2.00



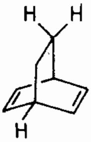
3.53

2.92



2.02

1.25

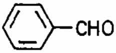


3.59

Б. Альдегидные протоны

H_3C-CHO 9.72

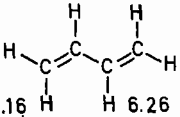
$H_2C=CH-CHO$ 9.53



10.0

В. Олефиновые протоны

$H_2C=CH_2$ 5.29



5.05
5.16
6.26

7.06

6.03

5.60

5.59

5.70

6.43

6.28

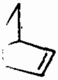
5.79

5.68

5.95

6.75

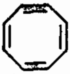
6.25



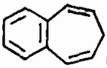
6.27

6.50

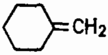
5.27
6.09



5.69

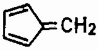


5.65
6.45

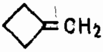


4.58

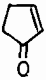
6.44



6.11 5.78



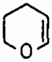
4.70



7.71
6.10

6.88
5.93

4.82
6.22



4
6

Продолжение табл. XI.1

Г. Ароматические протоны

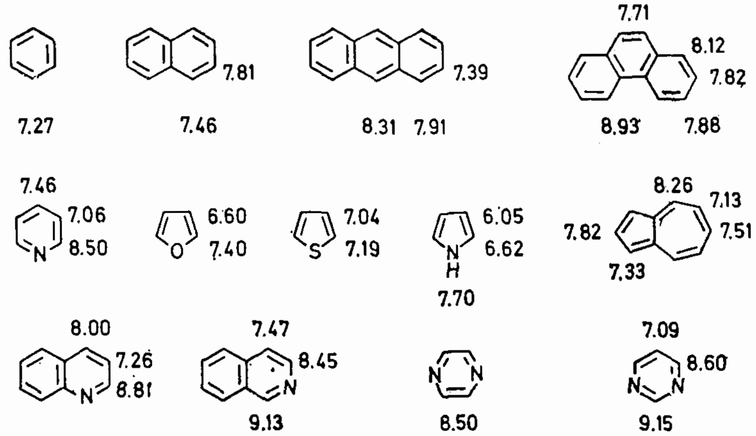
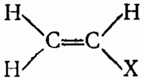


Таблица XI.2. Константы H—H в некоторых органических соединениях (Гц)

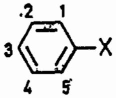


CH_3—CH_2—X

X	$J_{цис}$	$J_{транс}$	^2J	Литература
H	11,6	19,1	2,5	2
Li	19,3	23,9	7,1	2
COOH	10,2	17,2	1,7	2
CN	11,75	17,92	0,91	2
C_6H_5	11,48	18,59	1,08	2
CH_3	10,02	16,81	2,08	2
OCH_3	7,0	14,1	—2,0	2
Cl	1,3	14,6	—1,4	2
Br	7,1	15,2	—1,8	2
F	4,65	12,75	—3,2	2

X	J	Литература
Li	8,90	2
$(C_2H_5)_3$ Si	8,0	2
H	8,0	2
C_6H_5	7,62	2
CN	7,60	2
I	7,45	2
Br	7,33	2
CH_3	7,26	2
Cl	7,23	2
$N(C_2H_5)_2$	7,13	2
OC_2H_5	6,97	2
$^+O(C_2H_5)_2$	4,7	2

X	J(1,2)	J(1,3)	J(2,4)	J(3,5)	J(2,5)	J(2,3)	Литература
H	8,97	5,58	8,97	8,97	5,58	—4,34	3
Cl	7,01	3,58	10,26	10,58	7,14	—6,01	4
Br	7,13	3,80	10,16	10,45	7,01	—6,12	4
I	7,51	4,37	9,89	9,97	6,63	—5,94	4
NH_2	6,63	3,55	9,65	9,89	6,18	—4,29	4
CN	8,43	5,12	9,18	9,49	7,08	—4,72	4
COOH	8,04	4,57	9,26	9,66	7,14	—4,00	4
COCl	7,88	4,43	9,19	9,99	7,59	—4,46	4
$COCH_3$	7,96	4,55	8,76	9,60	6,94	—3,41	4



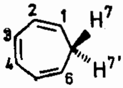
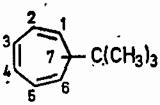
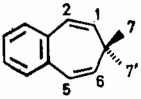
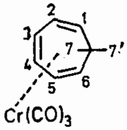
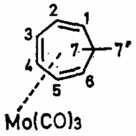
X	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(1,5)	J(2,3)	J(2,4)	Литература
H	7,54	1,37	0,66	1,37	7,54	1,37	5
Li	6,73	1,54	0,77	0,74	7,42	1,29	6
CH_3	7,64	1,25	0,60	1,87	7,52	1,51 [а]	7
$COOCH_3$	7,86	1,35	0,63	1,79	7,49	1,31	8
I	7,93	1,14	0,47	1,88	7,47	1,75	8
Br	8,05	1,12	0,46	2,1	7,44	1,78	8
Cl	8,05	1,13	0,48	2,27	7,51	1,72	8
NH_2	8,02	1,11	0,47	2,53	7,39	1,60	9
$N(CH_3)_2$	8,40	1,01	0,43	2,76	7,29	1,76	9
$^+N(CH_3)_3$	8,55	0,92	0,48	3,05	7,46	1,69	9
NO_2	8,36	1,18	0,55	2,40	7,47	1,48	9
OH	8,17	1,09	0,49	2,71	7,40	1,74	9
OCH_3	8,30	1,03	0,44	2,94	7,36	1,76	9
F	8,36	1,07	0,43	2,74	7,47	1,82 [б]	8

[а] $J(1,CH_3) = -0{,}75$; $J(2,CH_3) = 0{,}36$; $J(3,CH_3) = -0{,}62$. [б] $J(1,F) = 8{,}91$; $J(2,F) = 5{,}69$; $J(3,F) = 0{,}22$.

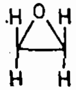
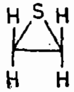
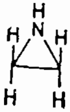
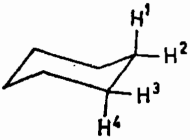
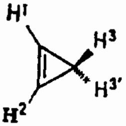
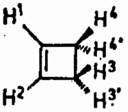
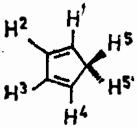
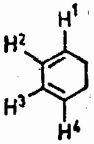
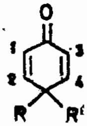
Продолжение табл. XI.2

Влияние заместителей $S(J)$ на константы Н—Н в монозамещенных бензолах [10]

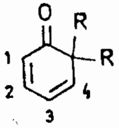
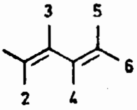
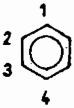
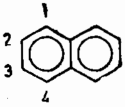
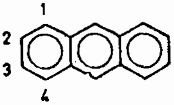
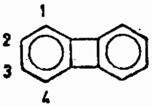
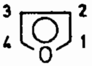
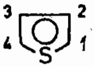
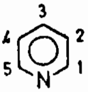
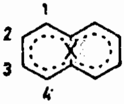
J_{ij}	F	Cl	Br	I	NO_2	OCH_3
12	+0,81	+0,61	+0,53	+0,39	+0,77	+0,79
13	−0,34	−0,23	−0,27	−0,25	−0,20	−0,32
14	−0,24	−0,16	−0,20	−0,19	−0,16	−0,22
15	+1,21	+0,87	+0,71	+0,51	+1,02	+1,33
23	−0,04	+0,03	−0,05	−0,04	−0,07	−0,16
24	+0,39	+0,34	+0,36	+0,37	+0,08	+0,38

					
$J(1,2)$	8,9	8,75	10,14	8,2	8,4
$J(1,3)+$ $+J(1,4)$	1,48	1,50	—	1,27	1,38
$J(1,5)$	—	—	−0,25	—	—
$J(1,6)$	—	—	0,22	—	—
$J(2,3)$	5,51	5,59	—	6,97	6,81
$J(2,4)$	0,72	0,54	—	0,73	0,77
$J(2,5)$	0,69	0,76	0,57	0,51	0,34
$J(3,4)$	11,17	10,96	—	8,45	8,43
$J(1,7)$ }	6,7	5,89	6,47	3,17	2,75
$J(1,7')$ }		—		8,90	8,70
$J(2,7)$ }	0,4	−1,42	−0,74	−1,07	−1,32
$J(2,7')$ }		—		0,92	0,94
$J(3,7)$	—	0,32	—	—	—
$J(7,7')$	−13,0	—	—	−14,05	−14,14
Литература	11	12	13	14	11

Продолжение табл. XI.2

Структура	Константы	Литература
	$^3J_{цис}$ $^3J_{транс}$ ^2J 4,45 3,1 5,5	15
	7,15 5,65 < 0,4	15
	6,3 3,8 2,0	15
	J(1,2) J(1,3) J(1,4) J(2,3) −13,05 3,65 13,12 2,96	16
	J(1,2) J(1,3) 1,3 1,75	17
	J(1,2) J(1,3) J(1,4) J(3,3′) J(3,4) J(3,4′) 2,85 −0,35 1,0 −12,00 4,65 1,75	18
	J(1,2) J(1,3) J(1,4) J(2,3) J(1,5) J(2,5) 5,05 1,09 1,98 1,91 1,33 −1,51	19
	J(1,2) J(1,3) J(1,4) J(2,3) 9,64 1,02 1,12 5,04	19
	J(1,2) J(1,3) J(1,4) J(2,4) 10,2 1,9 0,1 3,0	20

Продолжение табл. XI.2

Структура	Константы						Литература
	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(2,3)	J(2,4)	J(3,4)	21
	9,76	0,90	0,88	5,78	1,80	9,45	
	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(1,5)	J(1,6)		22
	1,74	10,17	—0,86	0,60	1,30		
	J(2,3)	J(2,4)	J(2,5)		J(3,4)		
	17,05	—0,83	0,60		10,41		
	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(2,3)			5
	7,54	1,37	0,66	7,54			
	8,28	1,24	0,74	6,85			23
	8,55	1,20	0,82	6,59			23
	6,87	0,82	1,04	8,34			24
	1,75	0,85	1,4	3,3			25
	5,00	1,06	2,80	3,50			26
	4,88	1,24	1.00	7,67			27
	J(1,5)	J(2,4)					
	—0,13	1,97					
	X	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(2,3)		
	CH_2	8,97	—0,02	1,46	9,19		28
	O	8,77	0,28	1,13	9,28		28
	NH	8,82	0,06	1,50	9,31		29

3. ОПЕРАТОР ГАМИЛЬТОНА (V.3) В ПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

При переходе от декартовых координат к полярным используются следующие соотношения (рис. XI. 2):

$$x = r \sin\theta \cos\phi, \quad y = r \sin\theta \sin\phi, \quad z = r\cos\theta$$

При подстановке этих выражений в гамильтониан (V. 3) получим

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] + V \qquad \text{(XI. 1)}$$

Для модели электрона на орбите r — постоянная величина и $\theta = 90°$. При

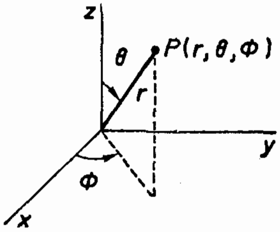


Рис. XI. 2. Определение полярных координат.

этих условиях первый и второй члены в квадратных скобках равны нулю и уравнение (XI. 1) переходит в уравнение (V. 4).

4. КОММУТИРУЮЩИЕ ОПЕРАТОРЫ

Рассмотрим два оператора: $\hat{Q}$ и $\hat{R}$. Уравнение для собственных значений оператора $\hat{Q}$ имеет вид

$$\hat{Q}\Psi_m = q_m\Psi_m \qquad \text{(XI. 2)}$$

где ψ_m — собственные функции, а q_m — соответствующие собственные значения. Матричный элемент $\langle\psi_n|\hat{R}\hat{Q}|\psi_m\rangle$ можно записать в следующем виде:

$$\langle\Psi_n|\hat{R}\hat{Q}|\Psi_m\rangle = q_m\langle\Psi_n|\hat{R}|\Psi_m\rangle \qquad \text{(XI. 3)}$$

Поскольку $\hat{R}$ и $\hat{Q}$ коммутируют, то справедливо соотношение

$$\langle\Psi_m|\hat{R}\hat{Q}|\Psi_n\rangle = \langle\Psi_n|\hat{Q}\hat{R}|\Psi_m\rangle \qquad \text{(XI. 4)}$$

Операторы $\hat{R}$ и $\hat{Q}$ — эрмитовы, отсюда следует, что *

$$\langle\phi|\hat{R}|\lambda\rangle = \langle\hat{R}\phi|\lambda\rangle \quad \text{и} \quad \langle\phi|\hat{Q}|\lambda\rangle = \langle\hat{Q}\phi|\lambda\rangle \qquad \text{(XI. 5)}$$

Из уравнения (XI. 4) следует, что

$$\langle\Psi_n|\hat{Q}\hat{R}|\Psi_m\rangle = \langle\hat{Q}\Psi_n|\hat{R}\Psi_m\rangle = q_n\langle\Psi_n|\hat{R}|\Psi_m\rangle \qquad \text{(XI. 6)}$$

* Все операторы, соответствующие реальным физическим свойствам, принадлежат к классу эрмитовых (нли самосопряженных).

Из уравнений (XI. 3) и (XI. 4) можно получить

$$q_m \langle \Psi_n | \hat{R} | \Psi_m \rangle = q_n \langle \Psi_n | \hat{R} | \Psi_m \rangle$$

или $(q_m - q_n) \langle \Psi_n | \hat{R} | \Psi_m \rangle = 0$ (XI. 7)

Для $q_n \neq q_m$ это справедливо только в том случае, если $\langle \Psi | \hat{R} | \Psi_m \rangle$ равно нулю. Итак, мы доказали выражение, приведенное в разд. 4.3.3 гл. V.

5. ОПЕРАТОР $\hat{F}_z$

Магнитные квантовые числа отдельного i-го ядра обозначаются как $m_I(i)$. Мультипликативные функции спиновой системы из нескольких ядер характеризуются суммарным спином m_T, являющимся суммой магнитных квантовых чисел $m_I(i)$ отдельных ядер (разд. 2.1 гл. II):

$$m_T = \sum_i m_I(i) \qquad \text{(XI. 8)}$$

По аналогии с этим оператор $\hat{I}_z$ определяется как ядерный спиновый оператор индивидуального ядра, а оператор $\hat{F}_z$ представляет собой сумму ядерных спиновых операторов ядер рассматриваемой спиновой системы

$$\hat{F}_z = \sum_i \hat{I}_z(i) \qquad \text{(XI. 9)}$$

Все мультипликативные функции ϕ_k являются собственными функциями $\hat{F}_z$ с собственными значениями m_T. Так как оператор $\hat{F}_z$ коммутирует с гамильтонианом, то матрица гамильтониана распадается на подматрицы, поскольку матричные элементы вида $\langle \phi_k | \mathscr{H} | \phi_l \rangle$ исчезают, если ϕ_k и ϕ_l являются мультипликативными функциями с различным суммарным спином, т. е. принадлежащим различным собственным значениям оператора $\hat{F}_z$.

6. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ AB_2

Согласно данным табл. V. 2a, базисные функции ϕ_2 и ϕ_3, а также ϕ_4 и ϕ_5 соответственно имеют одинаковые суммарные спины и, следовательно, смешиваются попарно. Для определения истинных собственных значений и собственных функций может быть использован вариационный принцип. Элементы секулярных детерминантов получаются с помощью правил, приведенных в разд. 4.6 гл. V. Например, расчет недиагональных элементов H_{23} дает

$$H_{23} = \langle \phi_2 | \mathscr{H} | \phi_3 \rangle = \langle \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2} | \mathscr{H} | \beta\alpha\alpha \rangle =$$
$$= (1/\sqrt{2}) (\langle \alpha\alpha\beta | \mathscr{H} | \beta\alpha\alpha \rangle + \langle \alpha\beta\alpha | \mathscr{H} | \beta\alpha\alpha \rangle) =$$
$$= (1/\sqrt{2}) [(1/2) J_{AB} + (1/2) J_{AB}] = J_{AB}/\sqrt{2}$$

Вследствие симметрии матрицы гамильтониана выполняется условие $H_{23} = H_{32}$ и аналогично $H_{45} = H_{54}$.

Диагональные элементы легко получаются из результатов для изолированного ядра или для A_2-системы (разд. 4.1 и 4.3.1 гл. V соответственно), поскольку базисные функции являются мультипликативными функциями вида $\phi(A)\phi(B)$ и их энергии представляют собой суммы энергий E_A и E_B. Отсюда непосредственно следует, что

$$H_{11} = E_1 = (1/2)\nu_A + \nu_B + (1/2) J_{AB} \qquad H_{55} = -(1/2)\nu_A$$
$$H_{22} = (1/2)\nu_A \qquad H_{66} = E_6 = -(1/2)\nu_A - \nu_B + (1/2) J_{AB}$$
$$H_{33} = -(1/2)\nu_A + \nu_B - (1/2) J_{AB} \qquad H_{77} = E_7 = (1/2)\nu_A - (3/4) J_{BB}$$
$$H_{44} = (1/2)\nu_A - \nu_B - (1/2) J_{AB} \qquad H_{88} = E_8 = -(1/2)\nu_A - (3/4) J_{BB}$$

Таким образом, все диагональные элементы в симметричном наборе уменьшаются на $(1/4)J_{BB}$.

Для вычисления E_2 и E_3 необходимо решить определители

$$\begin{vmatrix} (1/2)\,\nu_A - E & J_{AB}/\sqrt{2} \\ J_{AB}/\sqrt{2} & -(1/2)\,\nu_A + \nu_B - (1/2)\,J_{AB} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (XI.10)$$

и

$$\begin{vmatrix} (1/2)\,\nu_A - \nu_B - (1/2)\,J_{AB} & J_{AB}/\sqrt{2} \\ J_{AB}/\sqrt{2} & -\frac{1}{2}\,\nu_A - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (XI.11)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{1}{2}\nu_A - E\right)\left(-\frac{1}{2}\,\nu_A + \nu_B - \frac{1}{2}\,J_{AB} - E\right) - \frac{1}{2}\,J_{AB}^2 = 0 \qquad (XI.12)$$

и

$$\left(\frac{1}{2}\,\nu_A - \nu_B - \frac{1}{2}\,J_{AB} - E\right)\left(-\frac{1}{2}\,\nu_A - E\right) - \frac{1}{2}\,J_{AB}^2 = 0 \qquad (XI.13)$$

и искомые собственные значения записываются следующим образом:

$$E_{2,3} = \frac{1}{2}\,\nu_B - \frac{1}{4}\,J_{AB} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + (\nu_A - \nu_B)\,J_{AB} + \frac{9}{4}\,J_{AB}^2} = \frac{1}{2}\,\nu_B - \frac{1}{4}\,J_{AB} \pm C_+$$

$$E_{4,5} = -\frac{1}{2}\,\nu_B - \frac{1}{4}\,J_{AB} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 - (\nu_A - \nu_B)\,J_{AB} + \frac{9}{4}\,J_{AB}^2} = -\frac{1}{2}\,\nu_B - \frac{1}{4}\,J_{AB} \pm C_-$$

Для переходов, представленных на диаграмме энергетических уровней в системе AB_2 (см. рис. V. 7), получаются следующие значения:

Линии А:

$$f_1 = E_1 - E_3 = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{3}{4}\,J_{AB} + C_+$$
$$f_2 = E_2 - E_5 = \nu_B + C_+ + C_-$$
$$f_3 = E_7 - E_8 = \nu_A$$
$$f_4 = E_4 - E_6 = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{3}{4}\,J_{AB} + C_-$$

Линии В:

$$f_5 = E_2 - E_4 = \nu_B + C_+ - C_-$$
$$f_6 = E_1 - E_2 = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{3}{4}\,J_{AB} - C_+$$
$$f_7 = E_3 - E_5 = \nu_B - C_+ + C_-$$
$$f_8 = E_5 - E_6 = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \frac{3}{4}\,J_{AB} - C_-$$

Комбинационная линия:

$$f_9 = E_3 - E_4 = \nu_B - C_+ - C_-$$

Из этих соотношений следуют уравнения прямого анализа системы AB_2, приведенные в разд. 5.2.1 гл. V. Вычисление собственных функций и относительных интенсивностей линий здесь не рассматривается.

Как указано выше, вид спектра системы AB_2 зависит только от отношения $J_{AB}/\nu_0\delta$. Частоты и интенсивности линий для различных значений $J_{AB}/\nu_0\delta$ приведены в табл. XI. 3. Эти данные могут быть полезными при интерпретации спектров систем AB_2.

7. ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПРЯМОГО АНАЛИЗА СИСТЕМЫ AA′BB′ [30—33]

Для прямого анализа систем AA′BB′ используются приведенные ниже уравнения, которым мы даем здесь без доказательства

$$\nu_0\delta = \sqrt{4ab} = \sqrt{2(ce - df)}$$
$$N = a - b$$
$$K = g + i + k - 2a - l = 2b + k - h - j - l =$$
$$= b + q + k - a - h - l = b + i + k - a - j - l$$
$$M = (ce - df)/\nu_0\delta$$
$$L = \sqrt{(c-e)^2 - M^2} = \sqrt{(d-f)^2 - M^2}$$

Частоты линий a, b и т. д. даются относительно центра спектра $(\nu_A + \nu_B)/2$.

На практике анализ начинают с отнесения экспериментальных линий к отдельным переходам на диаграмме энергетических уровней (см. рис. V. 19). Для этой цели полезны следующие соотношения для интервалов между линиями:

$$c - d = e - f \qquad g - a = b - j$$
$$g - h = i - j \qquad a - i = h - b$$

Если имеется слишком много вырожденных переходов, могут возникнуть определенные затруднения. Очень часто в центре спектра наблюдается перекрывание AA′- и BB′-частей спектра. В общем случае, однако, можно получить достаточно экспериментальных данных для приведения по крайней мере приближенных оценок, которые затем можно уточнить с помощью итерационной ЭВМ-обработки.

8. УРАВНЕНИЕ БЛОХА [34]

Согласно классической теории, поведение магнитиого момента M в магнитном поле B описывается уравнением

$$dM/dt = \gamma[M \times B] \tag{XI. 14}$$

В экспериментах ЯМР поле B складывается из статического магнитного поля B_0 и вращающегося поля B_1. Поле B_0 направлено вдоль z-оси декартовой системы координат, а поле B_1 вращается с частотой ω по часовой стрелке в плоскости x, y (см. рис. VII. 1). Таким образом, компоненты поля B имеют вид

$$B_x = B_1 \cos \omega t; \qquad B_y = - B_1 \sin \omega t; \qquad B_z = B_0$$

Таблица XI.3. Частоты линий (Гц; относительно $\nu_A = f_3$) и относительные интенсивности (в скобках) системы AB_2 как функция отношения $J_{AB}/(\nu_A - \nu_B)$. А-линии: $f_1 - f_4$; В-линии: $f_5 - f_8$; комбинационная линия f_9

$\frac{J_{AB}}{\nu_A - \nu_B}$	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9
0,00	0,00 (1,00)	0,00 (1,00)	0,00 (1,00)	−0,00 (1,00)	−1,00 (2,00)	−1,00 (2,00)	−1,00 (2,00)	−1,00 (2,00)	−2,00 (0,00)
0,05	+0,05 (0,90)	+0,00 (0,99)	0,00 (1,00)	−0,05 (1,10)	−0,98 (2,10)	−0,98 (2,10)	−1,03 (1,90)	−1,03 (1,90)	−2,00 (0,00)
0,10	+0,11 (0,82)	+0,01 (0,97)	0,00 (1,00)	−0,10 (1,21)	−0,95 (2,21)	−0,96 (2,18)	−1,05 (1,82)	−1,06 (1,79)	−2,01 (0,00)
0,15	+0,16 (0,74)	+0,02 (0,94)	0,00 (1,00)	−0,14 (1,33)	−0,93 (2,33)	−0,94 (2,26)	−1,07 (1,74)	−1,09 (1,67)	−2,02 (0,00)
0,20	+0,22 (0,66)	+0,04 (0,89)	0,00 (1,00)	−0,18 (1,45)	−0,90 (2,45)	−0,92 (2,34)	−1,10 (1,66)	−1,12 (1,65)	−2,04 (0,00)
0,25	+0,28 (0,60)	+0,06 (0,84)	0,00 (1,00)	−0,22 (1,57)	−0,88 (2,57)	−0,90 (2,40)	−1,12 (1,60)	−1,16 (1,43)	−2,06 (0.00)
0,30	+0,34 (0,54)	+0,09 (0,78)	0,00 (1,00)	−0,25 (1,68)	−0,86 (2,68)	−0,89 (2,46)	−1,14 (1,54)	−1,20 (1,32)	−2,09 (0,00)
0,35	+0,40 (0,49)	+0,12 (0,71)	0,00 (1,00)	−0,28 (1,80)	−0,84 (2,80)	−0,88 (2,51)	−1,16 (1,49)	−1,24 (1,20)	−2,12 (0,00)
0,40	+0,46 (0,44)	+0,15 (0,65)	0,00 (1,00)	−0,31 (1,91)	−0,83 (2,90)	−0,86 (2,56)	−1,17 (1,44)	−1,30 (1,09)	−2,15 (0,00)
0,45	+0,53 (0,40)	+0,19 (0,59)	0,00 (1,00)	−0,34 (2,01)	−0,81 (3,01)	−0,85 (2,60)	−1,19 (1,40)	−1,34 (0,99)	−2,19 (0,00)
0,50	+0,59 (0,37)	+0,23 (0,53)	0,00 (1,00)	−0,36 (2,11)	−0,80 (3,10)	−0,84 (2,63)	−1,20 (1,36)	−1,40 (0,89)	−2,23 (0,01)
0,55	+0,66 (0,34)	+0,28 (0,48)	0,00 (1,00)	−0,38 (2,19)	−0,79 (3,19)	−0,83 (2,66)	−1,22 (1,33)	−1,44 (0,81)	−2,28 (0,01)
0,60	+0,73 (0,31)	+0,33 (0,43)	0,00 (1,00)	−0,40 (2,27)	−0,77 (3,26)	−0,83 (2,69)	−1,23 (1,30)	−1,50 (0,73)	−2,33 (0,01)
0,65	+0,79 (0,28)	+0,38 (0,38)	0,00 (1,00)	−0,42 (2,34)	−0,76 (3,33)	−0,82 (2,72)	−1,24 (1,27)	−1,56 (0,66)	−2,38 (0,01)
0,70	+0,86 (0,26)	+0,43 (0,34)	0,00 (1,00)	−0,43 (2,41)	−0,76 (3,40)	−0,81 (2,74)	−1,25 (1,25)	−1,62 (0,59)	−2,43 (0,01)
0,75	+0,93 (0,24)	+0,48 (0,31)	0,00 (1,00)	−0,45 (2,46)	−0,75 (3,45)	−0,81 (2,76)	−1,25 (1,23)	−1,68 (0,54)	−2,48 (0,01)
0,80	+1,00 (0,22)	+0,54 (0,28)	0,00 (1,00)	−0,46 (2,52)	−0,74 (3,50)	−0,80 (2,78)	−1,26 (1,21)	−1,74 (0,48)	−2,54 (0,01)
0,85	+1,07 (0,21)	+0,60 (0,25)	0,00 (1,00)	−0,47 (2,56)	−0,73 (3,55)	−0,80 (2,79)	−1,27 (1,19)	−1,80 (0,44)	−2,60 (0,01)
0,90	+1,14 (0,19)	+0,66 (0,22)	0,00 (1,00)	−0,48 (2,60)	−0,73 (3,59)	−0,79 (2,81)	−1,27 (1,18)	−1,87 (0,40)	−2,66 (0,01)
0,95	+1,21 (0,18)	+0,72 (0,20)	0,00 (1,00)	−0,49 (2,65)	−0,72 (3,62)	−0,79 (2,82)	−1,28 (1,16)	−1,93 (0,36)	−2,72 (0,01)
1,00	+1,28 (0,17)	+0,78 (0,18)	0,00 (1,00)	−0,50 (2,67)	−0,72 (3,65)	−0,78 (2,83)	−1,28 (1,15)	−2,00 (0,33)	−2,78 (0,01)
2,00	+2,73 (0,06)	+2,15 (0,04)	0,00 (1,00)	−0,59 (2,91)	−0,68 (3,90)	−0,73 (2,94)	−1,32 (1,05)	−3,41 (0,09)	−4,15 (0,01)
3,00	+4,21 (0,03)	+3,60 (0,02)	0,00 (1,00)	−0,61 (2,96)	−0,67 (3,96)	−0,71 (2,97)	−1,33 (1,02)	−4,98 (0,04)	−5,60 (0,01)
4,00	+5,70 (0,02)	+5,10 (0,01)	0,00 (1,00)	−0,63 (0,98)	−0,67 (3,98)	−0,70 (2,98)	−1,33 (1,01)	−6,37 (0,02)	−7,10 (0,00)
5,00	+7,20 (0,01)	+6,56 (0,01)	0,00 (1,00)	−0,64 (2,99)	−0,67 (3,98)	−0,70 (2,99)	−1,33 (1,00)	−7,86 (0,01)	−8,56 (0,00)
10,00	+14,68 (0,00)	+14,03 (0,00)	0,00 (1,00)	−0,65 (3,00)	−0,67 (4,00)	−0,68 (3,00)	−1,33 (1,00)	−15,35 (0,00)	−16,03 (0,00)
∞	—	—	0,00 (1,00)	−0,67 (3,00)	−0,67 (4,00)	−0,67 (3,00)	−1,33 (1,00)	—	—

и координатное представление векторного произведения в уравнении (XI. 14) приводит к следующим уравнениям:

$$dM_x/dt = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) \quad \text{(XI. 15а)}$$

$$dM_y/dt = \gamma (M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) \quad \text{(XI. 15б)}$$

$$dM_z/dt = \gamma (- M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) \quad \text{(XI. 15в)}$$

в которых используется выражение для векторного произведения двух векторов A и B:

$$[A \times B] = (A_y B_z - A_z B_y) i + (A_z B_x - A_x B_z) j + (A_x B_y - A_y B_x) k$$

где i, j и k — единичные координатные векторы.

Для анализа временной зависимости намагниченности мы, кроме того, должны рассмотреть релаксационные эффекты. Эти эффекты были введены Блохом феноменологически в уравнения (XI. 15). Время релаксации T_2 характеризует поперечную намагниченность в плоскости x, y, в то время как изменение продольной намагниченности вдоль оси z определяется временем T_1. Таким образом, в окончательной форме уравнения Блоха принимают вид

$$dM_x/dt = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - M_x/T_2 \quad \text{(XI. 16а)}$$

$$dM_y/dt = \gamma (M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - M_y/T_2 \quad \text{(XI. 16б)}$$

$$dM_z/dt = \gamma (- M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) - (M_z - M_0)/T_1 \quad \text{(XI. 16в)}$$

Введем вращающуюся систему координат C', в которой поле B_1 неподвижно; при этом

$$M_x = M_{y'} \cos \omega t - M_{x'} \sin \omega t; \qquad M_y = - M_{y'} \sin \omega t - M_{x'} \cos \omega t$$

Во вращающейся системе координат уравнения Блоха упрощаются:

$$dM_{x'}/dt = - (\omega_0 - \omega) M_{y'} - M_{x'}/T_2 \quad \text{(XI. 17а)}$$

$$dM_{y'}/dt = (\omega_0 - \omega) M_{x'} - \gamma B_1 M_z - M_{y'}/T_2 \quad \text{(XI. 17б)}$$

$$dM_z/dt = \gamma B_1 M_{y'} - (M_z - M_0)/T_1 \quad \text{(XI. 17в)}$$

Здесь M_0 — равновесная намагниченность, которая характеризует состояние ядер в поле B_0 в начале эксперимента.

В условиях адиабатически медленного прохождения через резонанс путем развертки частоты ω или поля B_0 (т. е. ларморовой частоты ω_0) временная зависимость компонент M_z, $M_{x'}$ и $M_{y'}$ может быть исключена. Тогда уравнения (XI. 17) имеют следующие решения:

$$M_{x'} = M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{(XI. 18а)}$$

$$M_{y'} = - M_0 \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{(XI. 18б)}$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{(XI. 18в)}$$

Уравнения (XI. 18) совпадают с уравнениями (VII. 4), откуда была получена форма сигнала поглощения. Обратный переход в лабораторную систему ко-

ординат дает следующие выражения для M_x и M_y:

$$M_x = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega) 2B_1 \cos \omega t + 2B_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \qquad \text{(XI. 19а)}$$

$$M_y = \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{2B_1 \cos \omega t - T_2 (\omega_0 - \omega) 2B_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \qquad \text{(XI. 19б)}$$

9. УРАВНЕНИЕ БЛОХА, МОДИФИЦИРОВАННОЕ ДЛЯ СЛУЧАЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА [35, 36]

Если два или несколько ядер в результате быстрого обмена периодически изменяют свое химическое окружение и свои резонансные частоты, то уравнения Блоха, описывающие форму сигнала поглощения, должны быть модифицированы. Наиболее просто это сделать путем объединения уравнений (XI. 17а) и (XI. 17б) и введения комплексной x, y-намагниченности G:

$$G = M_{x'} + iM_{y'} \qquad \text{(XI. 20)}$$

Если предположить, что $M_z \approx M_0$ (что реалистично для слабых полей B_1), то получим

$$dG/dt = i (\omega_0 - \omega) G - i\gamma B_1 M_0 - (1/T_2) G \qquad \text{(XI. 21а)}$$

$$dM_z/dt = \gamma B_1 M_{y'} - (M_z - M_0)/T_1 \qquad \text{(XI. 21б)}$$

В отсутствие обмена для положений А и В с резонансными частотами ω_A и ω_B выполняются уравнения

$$dG_A/dt + \alpha_A G_A = - i\gamma B_1 M_{0A} \qquad \text{(XI. 22а)}$$

и $$dG_B/dt + \alpha_B G_B = i\gamma B_1 M_{0B} \qquad \text{(XI. 22б)}$$

где $\alpha_A = 1/T_{2A} - i(\omega_0 - \omega)$ и $\alpha_B = 1/T_{2B} - i(\omega_0 - \omega)$.

При установлении химического равновесия x, y-намагниченность переносится от А и В и обратно. Если пренебречь ядерной прецессией за время перехода от А к В и от В к А, то уравнение (XI. 22) может быть дополнено следующим образом:

$$dG_A/dt + \alpha_A G_A = - i\gamma B_1 M_{0A} + G_B/\tau_B - G_A/\tau_A \qquad \text{(XI. 23а)}$$

$$dG_B/dt + \alpha_B G_B = - i\gamma B_1 M_{0B} + G_A/\tau_A - G_B/\tau_B \qquad \text{(XI. 23б)}$$

В данном случае величина $1/\tau_A = k_A$ и $1/\tau_B = k_B$ соответствует вероятностям (скоростям) перехода от А к В и от В к А.

Для адиабатического прохождения через резонанс также выполняются условия стационарности, т. е. $dG_A/dt = dG_B/dt = 0$. Для $M_{0A} = p_A M_0$ и $M_{0B} = p_B = M_0$, где p_A и p_B — соответствующие мольные доли; таким образом, получим

$$G = G_A + G_B = - ijB_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B (\alpha_A p_B + \alpha_B p_A)}{(1 + \alpha_A p_A)(1 + \alpha_B p_B) - 1} \qquad \text{(XI. 24)}$$

Это уравнение содержит действительную и мнимую части x, y-намагниченности. Для расчета сигнала поглощения, который, согласно уравнению (XI. 20), соответствует мнимой составляющей, необходимо разделить обе части. Это может быть сделано либо с использованием компьютера, либо путем решения

уравнения (XI. 24) и выделения мнимой части. В последнем случае получим уравнение (VIII. 2), в котором все величины выражаются в герцах ($\omega = 2\pi\nu$) и спектр привязывается к частоте $(\nu_A + \nu_B)/2$. Кроме того, для упрощения предполагается, что $1/T_{2A} = 1/T_{2B}$.

Наконец, мы покажем, что полученные выше уравнения Блоха могут быть распространены на случай обмена, в котором участвуют более двух позиций с различными частотами Лармора. Предполагая обмен между тремя позициями с ларморовыми частотами ω_1, ω_2 и ω_3, получим для адиабатического прохождения

$$(\alpha_1 + k_{12} + k_{13}) G_1 - k_{21} G_2 - k_{31} G_3 = -i\gamma B_1 p_1 M_0 \qquad \text{(XI. 25а)}$$

$$-k_{12} G_1 + (\alpha_2 + k_{21} + k_{23}) G_2 - k_{32} G_3 = i\gamma B_1 p_2 M_0 \qquad \text{(XI. 25б)}$$

$$-k_{13} G_1 - k_{23} G_2 + (\alpha_3 + k_{31} + k_{32}) G_3 = -i\gamma B_1 p_3 M_0 \qquad \text{(XI. 25в)}$$

В матричной записи эти уравнения записываются следующим образом:

$$\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{G}} = -iC\hat{\mathbf{P}} \qquad \text{(XI. 26)}$$

где $\hat{\mathbf{A}}$ — квадратная матрица, C — постоянная ($=\gamma B_1 M_0$), а $\hat{\mathbf{P}}$ и $\hat{\mathbf{G}}$ — вектор-столбцы. Если умножить обе части уравнения слева на обратную матрицу $\hat{\mathbf{A}}^{-1}$, то получим

$$\hat{\mathbf{G}} = -iC\hat{\mathbf{A}}^{-1}\hat{\mathbf{P}} \qquad \text{(XI. 27)}$$

При суммировании по всем G_i, что необходимо для расчета суммарной x, y-намагниченности G_T, уравнение (XI. 27) умножается слева на вектор-строку $\hat{\mathbf{1}}$

$$G_T = \hat{\mathbf{1}}\hat{\mathbf{G}} = -iC\hat{\mathbf{1}}\hat{\mathbf{A}}^{-1}\hat{\mathbf{P}} \qquad \text{(XI. 28)}$$

Мнимая часть уравнения (XI. 28) дает сигнал поглощения. Форма этого сигнала может быть рассчитана с помощью компьютера. В нашем случае (т. е. для трехпозиционного обмена) уравнение (XI. 28) принимает вид

$$G_T = -iC\,[1,\ 1,\ 1]\,\hat{\mathbf{A}}^{-1}\begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix}$$

Согласно вышеизложенному, матрица A имеет вид

$$\mathbf{A} = 2\pi i\,(\hat{\mathbf{I}}\nu - \hat{\mathbf{W}}) + \pi\hat{\Delta} + \hat{\mathbf{X}} \qquad \text{(XI. 29)}$$

где $\hat{\mathbf{I}}$ — единичная матрица; ν — переменная частота (Гц); $\hat{\mathbf{W}}$ — диагональная матрица ларморовых частот ν_i для отдельных позиций (Гц); $\pi\hat{\Delta}$ — диагональная матрица естественных ширин линий Δ (Гц) для отдельных позиций и $\hat{\mathbf{X}}$ — матрица констант скорости реакции с элементами

$$x_{ii} = \sum_{j(\neq i)} k_{ij} \quad \text{и} \quad x_{ij} = -k_{ji}$$

Тот же результат получается на основе теории Андерсона, Кубо и Сэка, основанной на квантовомеханических принципах *.

* Следует заметить, что соответствующие уравнения в указанных ссылках формально отличаются от приведенных нами вследствие различного выбора знаков и порядка некоторых величин.

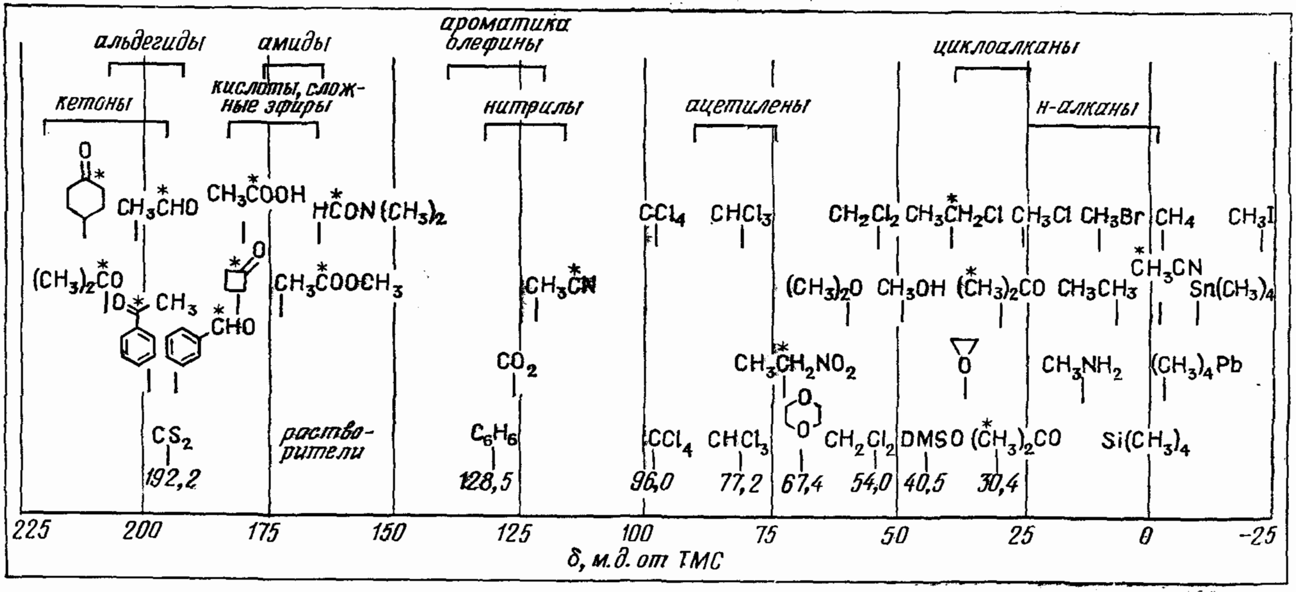


Рис. XI.3. Диаграмма химических сдвигов ¹³C [37].

10. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ^{13}C ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

См. табл. XI. 4 — XI. 6 и рис. XI. 3 и XI. 4.

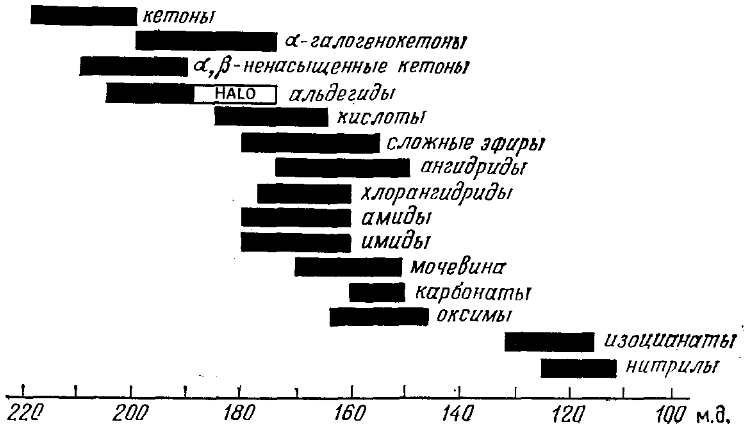


Рис. XI. 4. Химические сдвиги ^{13}C функциональных групп [38].

11. МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ (СИ) (СИСТЕМА МКСА)

В течение последнего столетия физические величины в химии традиционно выражали в единицах сантиметр — грамм — секунда (СГС). Недавно в соответствии с международным соглашением принята система единиц метр — килограмм — секунда — ампер (МКСА), которая является частью Международной системы единиц (СИ), и новая система единиц начала использоваться химиками *. Начиная с 1973 г. система СИ стала обязательной для научных журналов по химии.

Сравнение обеих систем единиц СИ и СГС дается в табл. XI. 7, где представлены единицы величин, используемых в тексте книги. Для спектроскопии ЯМР важно, что в системе СИ единицы напряженности магнитного поля H и магнитной индукции B различаются в $4\pi \cdot 10^{-7}$ раз, в то время как в СГС-системе обе величины измеряются в одних и тех же единицах (дин$^{1/2}$·см$^{-1}$). Более того, напряженность магнитного поля следует выражать в эрстедах, а не в гауссах. Поскольку наблюдаемые физические свойства являются функциями B, а не H ($B = H$ только в вакууме), то в СИ следует использовать единицы B. Две системы существенно различаются по единицам энергии. СГС-единица энергии ккал/моль заменяется в СИ на кДж/моль (1 ккал = = 4,18 кДж).

---

*В октябре 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам утвердила проект единой системы единиц с наименованием «Международная система единиц» и сокращенным обозначением SI (от начальных букв слов Systeme International). — *Прим. перев.*

Таблица XI. 4. Химические сдвиги ^{13}C распространенных растворителей [39]

Соединение	δ_{TMC}, м. д.	
	Протонсодержащее соединение	Пердейтерированное соединение
Циклогексан	27,51	26,06
Ацетон	30,43	29,22
Диметилсульфоксид	40,48	39,56
Дихлорметан	54,02	53,61
Диоксан	67,40	—
Хлороформ	77,17	76,91
Тетрахлорид углерода	95,99	—
Бензол	128,53	127,96
Уксусная кислота (CO)	178,27	—
Дисульфид углерода	192,8	
Дисульфид углерода [a]	193,7	

[a] Относительно ТМС как внешнего стандарта, для которого $\delta = 0{,}0$ м. д.

Таблица XI. 5. Влияние растворителя на сдвиги ^{13}C циклогексана, *бензола и дисульфида углерода* [a] [39]

Растворитель	Циклогексан	Бензол	Сероуглерод
Циклогексан	27,5	128,5	193,0
Ацетон	27,4	128,8	193,3
Метанол	27,8	128,3	192,8
Уксусная кислота	27,6	129,0	193,4
1,4-Диоксан	27,3	128,8	193,2
Хлороформ	27,0	128,4	192,6
Тетрахлорид углерода	26,8	128,0	192,4
Бензол	27,3	128,5	192,5

[a] Для смеси этих трех веществ и ТМС (концентрация 20 об. %).

Таблица XI. 6. $\delta(^{13}C)$ для некоторых соединений (м. д.) [40—50]

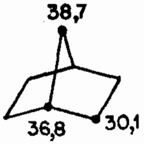
Алканы

Соединение	C_1	C_2	C_3	C_4
Метан	—2,3	—	—	—
Этан	5,7	—	—	—
Пропан	15,4	15,9	—	—
Бутан	3,0	24,8	—	—
Пентан	13,7	22,6	34,5	—
Гексан	13,9	22,9	32,0	—
Гептан	13,9	23,0	32,4	29,5

Продолжение табл. XI.6

Циклоалканы

Размер цикла	
3	—2,6
4	23,3
5	26,5
6	27,8
7	29,4
8	27,8
9	27,0
10	26,2

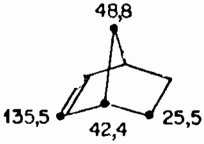


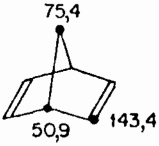
Алкены

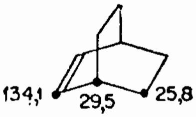
Соединение	C_1	C_2	Соединение	C_1	C_2
Этилен	123,3	—	COOEt	129,7	130,4
I^-	85,3	130,4	OCH_3	153,2	84,1
Br^-	115,5	122,0	$OCOCH_3$	141,6	96,3
Cl^-	126,0	117,3	$CH_2{=}CH—$	136,9	116,3
F^-					

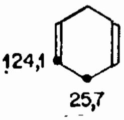
Циклоалкены

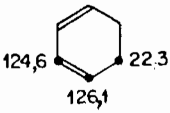
Размер цикла	—C=	α=CH_2	β=CH_2	γ=CH_2
3	108,9	2,3	—	—
4	137,2	31,4	—	—
5	130,2	32,3	22,7	—
6	126,9	25,1	22,6	—
7	132,1	29,0	27,3	32,0

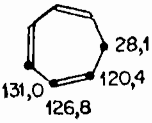












Продолжение табл. XI.6

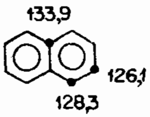
Бензоциклоалкены

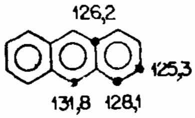
Размер цикла	C_1	C_2	C_3	α-CH_2	β-CH_2	γ-CH_2
3	125,4	114,7	128,8	18,4	—	—
4	145,2	122,1	126,5	29,5	—	—
5	143,3	124,0	125,8	32,7	25,2	—
6	136,4	128,8	125,2	29,3	23,3	—
7	142,7	128,7	125,7	36,6	28,2	32,6
8	140,6	128,7	126,0	32,1	25,8	32,1

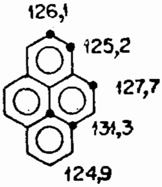
Алкины

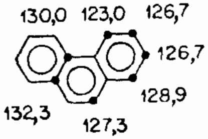
$HC^1{\equiv}C^2$—X	C_1	C_2	$HC^1{\equiv}C^2$—X	C_1	C_2
—H	71,9	71,9	—C_6H_5	77,7	83,3
—C_4H_9	66,0	83,0	—SCH_2CH_3	81,4	72,6

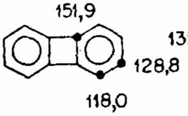
Ароматические соединения

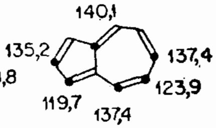












Продолжение табл. XI.6

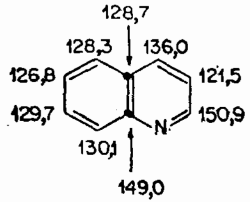
Замещенные бензолы $\delta = 128{,}5 + S_i(\delta_j)$

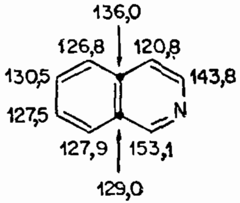
Заместитель	$S_1(\delta_1)$	$S_1(\delta_o)$	$S_1(\delta_м)$	$S_1(\delta_п)$	Заместитель	$S_1(\delta_1)$	$S_1(\delta_o)$	$S_1(\delta_м)$	$S_1(\delta_п)$
—H	0,0	0,0	0,0	0,0	—OH	26,9	—12,7	1,4	—7,3
—CH_3	9,3	0,6	0,0	—3,1	—OCH_3	30,2	—14,7	0,9	—8,1
—CH_2CH_3	15,7	—0,6	—0,1	—2,8	—NH_2	19,2	—12,4	1,3	—9,5
—$CH(CH_3)_2$	20,1	—2,0	0,0	—2,5	—$N(CH_3)_2$	22,4	—15,7	0,8	—11,8
—$C(CH_3)_3$	22,1	—3,4	—0,4	—3,1	—$N(C_6H_5)_2$	19,3	—4,4	0,6	—5,9
Циклопропил	15,1	—3,3	—0,6	—3,6	—NO_2	19,6	—5,3	0,8	6,0
—CH_2Cl	9,1	0,0	0,2	—0,2	—CN	—16,0	3,5	0,7	4,3
—CH_2Br	9,2	0,1	0,4	—0,3	—NCO	5,7	—3,6	1,2	—2,8
—CF_3	2,6	—2,2	0,3	3,2	—$SC(CH_3)_3$	4,5	9,0	—0,3	0,0
—CH_2OH	13,0	—1,4	0,0	—1,2	—COH	9,0	1,2	1,2	6,0
—$CH{=}CH_2$	7,6	—1,8	—1,8	—3,5	—$COCH_3$	9,3	0,2	0,2	4,2
—$C{\equiv}CH$	—6,1	3,8	0,4	—0,2	—COOH	2,4	1,6	—0,1	4,8
—C_6H_5	13,0	—1,1	0,5	—1,0	—COO^-	7,6	0,8	0,0	2,8
—F	35,1	—14,3	0,9	—4,4	—$COOCH_3$	2,1	1,2	0,0	4,4
—Cl	6,4	0,2	1,0	—2,0	—COCl	4,6	2,9	0,6	7,0
—Br	—5,4	3,3	2,2	—1,0					
—I	—32,3	9,9	2,6	—0,4					

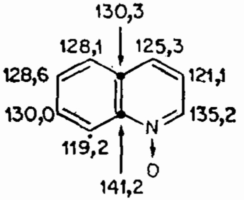
Продолжение табл. XI.6

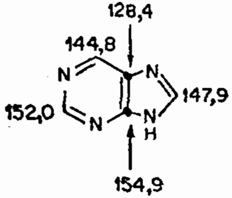
Гетероциклические соединения

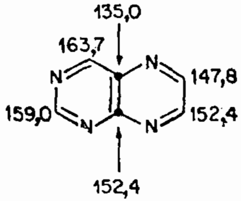
Соединение	C_α	C_β	C_γ	Соединение	C_α	C_β	C_γ
Оксиран	39,5	—	—	Тиетан	18,7	—	—
Оксетан	72,6	22,9	—	Тетрагидротиопиран	27,5	29,7	—
Тетрагидрофуран	68,4	26,5	—	Фуран	143,0	109,9	—
Тетрагидропиран	69,8	27,0	24,2	Пиррол	118,7	107,7	—
Диоксан	67,4	—	—	Тиофен	124,9	126,4	—
Азиридин, N—CH_3	28,5	—	—	Пиридин	149,9	123,8	136,0
Азетидин, N—CH_3	57,7	17,5	—	Пиридиниевый ион	141,9	128,5	148,6
Тетрагидропиррол	56,7	24,4	—	Пиридин-N-оксид	139,1	126,4	126,4
Пиперидин	47,9	27,8	25,9				











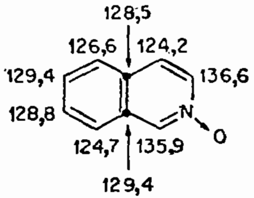


Таблица XI.7. Сравнение систем единиц СИ и СГС

Величина	Символ	СИ-единица	Сокращенное обозначение	Эквивалент СИ-единицы	Эквивалентная единица в системе СГС
Длина	l, r	метр	м	—	10^2 сантиметров
Масса	m	килограмм	кг	—	10^3 грамм
Время	t	секунда	с	—	—
Сила		ньютон	Н	кг · м · с$^{-2}$	10^7 дин
Энергия	U	джоуль	Дж	кг · м^2 · с$^{-2}$	10^7 эрг; 0,239 калорий
Угол	θ	радиан	рад	—	—
Частота	ν	герц	Гц	—	—
Электрический заряд	q	кулон	Кл	А · с	$2{,}9979 \cdot 10^9$ электростатических единиц
Электрический ток	i	ампер	А	—	10^{-1} электромагнитных единиц
Магнитная индукция	B	тесла	Т	кг · с$^{-2}$ · А$^{-1}$	10^4 Гс (гаусс)
Напряженность магнитного поля	H	ампер на метр	А · м$^{-1}$	А · м$^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$ Э (эрстед)
Магнитный дипольный момент	μ	ампер-метр квадратный	А · м^2	А · м^2	10^3 электромагнитных единиц
Гиромагнитное отношение	γ	радиан на тесла-секунду	рад × Т$^{-1}$ × с$^{-1}$	рад · кг · с · А	10^{-4} рад × Гс$^{-1}$ · с$^{-1}$
Восприимчивость вакуума	μ_0	ньютон на ампер в квадрате	Н · А$^{-2}$	кг · м · с$^{-2}$ · А^2	—

12. СТАНДАРТНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИНОВ, СИМВОЛОВ, ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ЭТАЛОНОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР) ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ *

1. Область применения

1.1. Стандарт содержит определения основных терминов, принятых обозначений и рекомендации о практике представления данных в области спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Некоторые из основных терминов ис-

* Этот стандарт выпущен под индексом Е 386 и утвержден Комитетом Е-13 по молекулярной спектроскопии Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM). Данное издание одобрено 26 марта 1976 г., опубликовано в мае 1976 г. Стандарт впервые опубликован под индексом Е 386-69Т. Последнее предшествующее издание Е 386-74.

льзуются в ЯМР широких линий и в ЯМР металлов, но в целом данный індарт не охватывает этих областей. Данный вариант не включает определений, используемых для двойного резонанса и для экспериментов во вращающейся системе координат.

Номенклатура и основные определения

2.1. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)* — вид спектроопии, использующий переходы между уровнями магнитной энергии атомных іер, индуцированные радиочастотным полем.

2.2. *Спектрометр ЯМР; прибор МР* — приспособление, включающее агнит, радиочастотный генератор, атчик и детектор, который дает элек-)ический сигнал, пригодный для реістрации на самописце, осциллограе или для ввода в компьютер.

2.3. *Спектрометр ЯМР высокого азрешения* — прибор ЯМР, который беспечивает для данного изотопа поучение резонансных линий, ширина оторых меньше, чем большинство хи-*ических сдвигов* и констант спинпинового взаимодействия данного зотопа.

Примечание. По этому определению анный *спектрометр может быть* отнесен приборам высокого разрешения для зотопов с большими химическими сдвиами, но может не являться таковым для зотопов с малыми химическими сдвиами.

2.4. *Основная частота* ν_0 — измеренная в герцах (Гц) частота приложенного переменного электромагнитного поля, индуцирующего переходы между ядерными магнитными уровнями. Постоянное магнитное поле, при котором работает система, обозначают H_0 (см. примечание 1), и в качестве единицы его измерения рекомендуется использовать тесла (Т) (1 Т= = 10^4 гаусс).

2.4.1. Две упомянутые выше величины связаны друг с другом приблизительно следующим соотношением:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

где γ — гиромагнитная постоянная данного ядра (см. примечание 2). Амплитуда магнитной составляющей радиочастотного поля обозначается H_1. Для нее рекомендуется в качестве единиц измерения миллитесла или микротесла.

Примечание 1. Физики обозначают эту величину через B_0. Использование символа H для обозначения напряженности магнитного поля принято так широко в химических приложениях потому, что до сих пор не уделяется должного внимания попыткам создания полностью согласованной номенклатуры.

Примечание 2. Это выражение справедливо только для голых ядер, а для ядер в химических соединениях оно выполняется лишь приближенно, поскольку при этом поле на ядре в общем случае отличается от постоянного магнитного поля. Различия составляют несколько миллионных долей для протонов, но достигают величины $1 \cdot 10^{-3}$ для более тяжелых ядер.

2.5. *Линия поглощения ЯМР* — один переход или несколько вырожденных переходов, проявляющихся как одна линия.

2.6. *Полоса поглощения ЯМР, полоса ЯМР* — область спектра, в которой наблюдается сигнал, имеющий один или несколько максимумов.

2.7. *Эталонное соединение (ЯМР)* — выбранное вещество, сигнал которого в спектре образца можно использовать для измерения *химического сдвига* (см. п. 2.9).

2.7.1. *Внутренний эталон (ЯМР)* — эталонное соединение, растворенное в одной фазе с исследуемым образцом.

2.7.2. *Внешний эталон (ЯМР)* — эталонное соединение, находящееся в разных фазах с исследуемым образцом.

2.8. *Опорный сигнал* — сигнал ЯМР, который используется в системе стабилизации спектрометра для поддержания постоянным соотношение поле/частота. В качестве такого может использоваться сигнал эталонного соединения или другой сигнал.

2.8.1. *Внутренняя стабилизация* — использование системы, в которой как опорный сигнал применяется сигнал вещества, физически находящегося внутри ампулы с образцом, независимо от того, находится оно в одной или в разных фазах с изучаемым

веществом (важно расположение вещества, дающего опорный сигнал, внутри ампулы с образцом).

2.8.2. *Внешняя стабилизация* — использование системы, в которой опорный сигнал дает вещество, находящееся физически вне ампулы с образцом. Обычно ампула с этим веществом встраивается в датчик.

Примечание. Если сигнал внешней стабилизации используется и как эталонный сигнал, то такой эталон обязательно является внешним. Если сигнал внутренней стабилизации используется в качестве эталонного, то в зависимости от конфигурации прибора такой эталон может быть внешним или внутренним.

2.8.3. *Гомоядерная стабилизация* — стабилизация, в которой как опорный используется сигнал того же ядра, которое наблюдается.

2.8.4. *Гетероядерная стабилизация* — стабилизация, при которой в качестве опорного используется сигнал ядра, отличного от наблюдаемого.

2.9. *Химический сдвиг* δ. Величина δ определяется уравнением

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_R} \cdot 10^6$$

где ν_R — частота, при которой дает сигнал эталонное соединение при той же напряженности магнитного поля, что используется в эксперименте, а $\Delta\nu$ — разность резонансных частот эталонного соединения и вещества, для которого определяется химический сдвиг, при постоянной напряженности поля. Знак $\Delta\nu$ нужно выбирать так, чтобы сдвиги в сторону высоких частот от эталона были положительными.

2.9.1. Если эксперимент выполнен при постоянной частоте (развертка поля), то уравнение приобретает вид

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_R} \cdot \left(1 - \frac{\Delta\nu}{\nu_R}\right) \cdot 10^6$$

2.9.2. В случае если эксперимент выполнен с наблюдением на одной из полос модуляции, необходимо прибавить к радиочастоте (для верхней полосы) или вычесть из радиочастоты (для нижней полосы) частоту звукового генератора.

2.10. *Боковые (полосы) от вращения* — пары сигналов, расположенные симметрично относительно основного сигнала, возникающие при вращении образца в поле (постоянном или радиочастотном), которое неоднородно в месте расположения образца. Отстоят от основного сигнала на расстояние, кратное частоте вращения. Интенсивности полос, равноудаленных по обе стороны от основного сигнала, не обязательно одинаковы.

2.11. *Спутники (сателлиты)* — дополнительные сигналы, расположенные почти симметрично относительно основного сигнала, возникающие вследствие присутствия изотопа с ненулевым спином, который взаимодействует с наблюдаемым ядром. Обычно наблюдается изотопный сдвиг, который вызывает появление сдвига между центром спутников и основным сигналом. Интенсивность сигналов спутников возрастает с повышением содержания изотопа, который обусловливает их появление.

2.12. *Ширина линии ЯМР* — полная ширина наблюдаемой линии ЯМР, выраженная в герцах (Гц), на половине высоты от точки максимума сигнала.

2.13. *Константа спин-спинового взаимодействия (ЯМР) J* — мера косвенного спин-спинового взаимодействия различных магнитных ядер в данной молекуле, выраженная в герцах (Гц).

Примечание. Обозначение $^nJ_{AB}$ используется для константы между ядрами A и B через *n* связей. Если нужно указать конкретный изотоп, можно использовать измененное обозначение, такое, как $^3J(^{15}NH)$.

3. Типы спектроскопии ЯМР высокого разрешения

3.1. *ЯМР с последовательным возбуждением, ЯМР в непрерывном режиме* — форма ЯМР высокого разрешения, при которой ядра с разными резонансными соотношениями поле/частота последовательно возбуждаются за счет развертки поля или частоты.

3.1.1. *Корреляционная спектроскопия ЯМР, ЯМР в режиме быстрого прохождения с преобразованием Фурье* — форма ЯМР в непрерывном режиме, при которой наблюдается отклик спиновой системы на возбуждение в режиме быстрого прохождения и этот отклик превращается в спектр

медленного прохождения путем математической корреляции с эталонной линией или за счет подходящих математических методов, включая преобразование Фурье.

3.2. *ЯМР с широкополосным возбуждением* — форма ЯМР высокого разрешения, при которой ядра одного изотопа, но, возможно, имеющие различные химические сдвиги, возбуждаются не последовательно, а одновременно.

3.2.1. *Импульсная фурье-спектроскопия ЯМР* — форма ЯМР с широкополосным возбуждением. Образец облучается одной или бóльшим числом импульсных последовательностей, где импульсы радиочастотной мощности разделены одинаковыми временными интервалами, и после импульсных последовательностей наблюдается усредненный спад свободной индукции (ССИ), который превращается в частотный спектр путем преобразования Фурье.

3.2.1.1. *Импульсная разностная фурье-спектроскопия ЯМР* — форма импульсной фурье-спектроскопии ЯМР, в которой до преобразования Фурье из сигнала ССИ определяются разности частот между сигналами образца и сильным эталонным сигналом.

3.2.1.2. *Фурье-спектроскопия ЯМР со скроенным возбуждением* — форма ЯМР-ФП, при которой желательный частотный спектр для возбуждения сигнала синтезируется методом Фурье и используется для модуляции возбуждающего радиочастотного поля.

3.2.2. *ЯМР со стохастическим возбуждением* — форма ЯМР с широкополосным возбуждением, в которой ядра возбуждаются полосой частот, получаемой за счет шумовой или псевдошумовой модуляции несущей, и частотный спектр получается преобразованием Фурье корреляционной функции между входным и выходными сигналами.

3.2.3. *ЯМР с преобразованием Адамара* — форма ЯМР с широкополосным возбуждением, в которой фаза возбуждающего сигнала переключается в соответствии с бинарной случайной или псевдослучайной последовательностью, а корреляция входного и выходного сигналов с помощью матрицы Адамара дает интерференционный сигнал, который затем подвергается преобразованию Фурье.

4. Определения, относящиеся к экспериментальной практике

4.1.1. *Развертка поля* (*полевая развертка*) — систематическое изменение напряженности магнитного поля при постоянном приложенном радиочастотном поле с целью последовательного достижения условий резонанса для переходов с различными энергиями, что приводит к получению спектра ЯМР в виде графика изменения интенсивности сигнала в зависимости от напряженности магнитного поля.

4.1.2. *Частотная развертка* — систематическое изменение частоты приложенного радиочастотного поля (или полосы модуляции, см. п. 4.1.4) при постоянной напряженности магнитного поля с целью последовательного достижения условий резонанса для переходов с различными энергиями, что приводит к получению спектра ЯМР в виде графика изменения интенсивности сигнала от приложенной радиочастоты.

4.1.3. *Скорость развертки* — скорость в Гц/с, с которой изменяется частота при получении спектра ЯМР. В случае полевой развертки скорость в единицах микротесла/с обычно переводится в эквивалентные значения в Гц/с по следующему соотношению:

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta t} = \frac{\gamma}{2\pi}\frac{\Delta H}{\Delta t}$$

4.1.4. *Боковые модуляционные полосы* — полосы, которые вводятся в спектр ЯМР путем, например, модуляции резонансных сигналов. Это может быть достигнуто за счет модуляции постоянного магнитного поля, а также путем частотной или амплитудной модуляции основной радиочастоты.

4.1.5. *Спектральное разрешение в ЯМР* — ширина синглетной линии спектра, о которой известно, что она узкая, как, например, линии ^{1}H ТМС или бензола. Этот параметр зависит как от приборных факторов, так и от качеств образца.

4.1.6. *Интеграл сигнала ЯМР* (*аналоговый*) — количественная мера

относительных интенсивностей сигналов ЯМР, определяемая площадями под спектральными линиями и обычно представляемая в виде ступенчатой функции, высоты ступенек которой пропорциональны площадям (интенсивностям) резонансных линий.

4.2. *Определения, используемые в импульсном ЯМР с многочастотным возбуждением*:

4.2.1. *Импульс* (v) — так называется определенный период времени воздействия (например, радиочастотным полем), огибающая амплитуды которого принимается прямоугольной.

4.2.2. *Импульс* (n) — возмущение, приложенное как описано выше.

4.2.3. *Ширина импульса* — продолжительность импульса.

4.2.4. *Угол поворота импульса* — угол (в градусах или радианах), на который поворачивается намагниченность после прохождения импульса (например, 90°-импульс, или $\pi/2$-импульс).

4.2.5. *Амплитуда импульса* — радиочастотное поле H_1 (в гауссах).

Примечание. Может быть указана косвенным способом, как описано в п 7.3.2.

4.2.6. *Фаза импульса* — фаза радиочастотного поля, измеренная относительно выбранных осей во вращающейся системе координат *.

Примечание. Фаза может быть обозначена нижним индексом, например $90°_x$ или $(\pi/2)_x$.

4.2.7. *Спад свободной индукции* (*ССИ*) — сигнал во временно́й области, следующий за приложенным радиочастотным импульсом.

4.2.8. *Импульс, нарушающий однородность* (*homospoil pulse*) — специально вводимое временное искажение однородности магнитного поля H.

4.2.9. *Ширина полосы фильтра, полоса пропускания фильтра* — полоса частот (Гц), пропускаемая низкочастотным фильтром с ослаблением по мощности менее 3 дБ (50 %).

Примечание 1. В некоторых коммерческих приборах полоса пропускания фильтра определяется несколько иным способом.

Примечание 2. Другие параметры, такие, как скорость установления стационарного уровня, ширина пропускания или ширина и глубина подавления центральной частоты в случае фильтра сигнала метки, могут потребоваться для адекватного определения характеристик фильтра.

4.2.10. *Скорость выборки данных, скорость дискретизации* (*sampling rate*) — число точек в секунду, записываемых при выборке данных.

4.2.11. *Время считывания* — время между началом выборки точки и началом выборки следующей точки ССИ.

4.2.11.1. *Временная апертура* — интервал времени, в течение которого приемное устройство получает информацию о сигнале. В большинстве случаев использования импульсного ЯМР временная апертура составляет малую часть времени считывания.

Примечание. Термин *sampling time* в английской литературе используется в обоих указанных выше смыслах. Использование этого термина может приводить к неоднозначностям и поэтому нежелательно.

4.2.12. *Метод детектирования* — описание метода детектирования.

4.2.12.1. *Однофазное детектирование* — метод работы, при котором используется один фазовый детектор для извлечения информации из ССИ.

4.2.12.2. *Квадратурное детектирование* — метод работы, при котором с помощью двойного фазового детектирования получается пара сигналов ССИ, смещенных друг относительно друга по фазе на 90°.

4.2.13. *Ширина спектра* — область частот, воспроизводимая без отражений. (Ширина спектра равна половине скорости выборки при однофазном детектировании, но при квадратурном детектировании она равна полной скорости выборки).

4.2.14. *Отражение* — появление ложных линий в спектре, возникающих за счет а) ограничений в скорости выборки или б) неспособности детектора спектрометра отличить частоты выше несущей от лежащих ниже ее на тех же расстояниях.

Примечание. Термин *отражение* обычно употребляется в обоих этих значениях. Отражение первого типа часто называют откликом. Использование квадратурного детектирования позволяет избежать отражений второго типа.

---

* Обсуждение вращающейся системы координат см. в книге: Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963.

4.2.15. *Время выборки данных* — период времени, в течение которого происходят выборка и оцифровка данных Оно равно произведению времени считывания на число воспринимаемых точек.

4.2.16. *Машинное разрешение в спектре* — ширина спектра, деленная на число точек при выборке данных.

Примечание. Определяет наблюдаемую ширину линий только при условии, что оно значительно больше, чем разрешение в спектре, определенное согласно п. 4.1.5.

4.2.17. *Импульсная последовательность* — набор определенных импульсов и разделяющих их временных интервалов.

Примечание. Может существовать несколько способов для обозначения последовательности, например, серия $(90°, \tau)_n$ может представлять собой одну последовательность из n импульсов или n последовательностей, каждая из которых имеет вид $(90°, \tau)$.

4.2.18. *Интервал между импульсами* — время между двумя импульсами последовательности.

4.2.19. *Время задержки* — время между концом выборки данных после последнего импульса последовательности и началом новой последовательности.

Примечание. Чтобы гарантировать достижение равновесия в начале первой последовательности программы в некоторых системах ЯМР вводят время задержки перед началом первого импульса последовательности.

4.2.20. *Время задержки выборки* — время между концом импульса и началом выборки данных.

4.2.21. *Время задержки между последовательностями* — время между последним импульсом импульсной последовательности и началом следующей (идентичной) последовательности. В течение этого времени система ядерных спинов восстанавливает свою намагниченность. Равно сумме времени задержки выборки, времени выборки и времени задержки.

4.2.22. *Время повторения последовательности* — период времени между началом одной импульсной последовательности и началом следующей, идентичной ей.

4.2.23. *Время повторения импульса* — период времени между началом одного импульса и последующего, идентичного ему. Используется вместо времени повторения последовательности, если последовательность состоит только из одного импульса.

4.2.24. *Последовательность «инверсия — восстановление»* — последовательность, при которой происходит инверсия ядерной намагниченности и регистрируется ее восстановление, например $(180°, \tau, 90°)$, где τ — интервал между импульсами.

4.2.25. *Последовательность «насыщение — восстановление»* — последовательность, при которой происходит насыщение ядерной намагниченности и регистрируется ее восстановление. Например, последовательность (90°, импульс, нарушающий однородность, τ, 90°, T, импульс, нарушающий однородность) или $(90°)_n$, τ, 90° T, где $(90°)_n$ — пачка быстро следующих 90°-импульсов.

4.2.26. Последовательность «прогрессивное насыщение» — последовательность 90°, $(\tau, 90°)_n$, где n может быть большим числом, а выборка данных обычно происходит после каждого импульса (возможно, за исключением первых трех или четырех импульсов).

4.2.27. *«Спин-эхо»-последовательность* — последовательность 90°, τ, 180°.

4.2.28. *Последовательность Карра — Перселла* — последовательность 90°, τ, 180°, $(2\tau, 180°)_n$, где n может быть большим числом.

4.2.29. *Интервал Карра — Перселла* — интервал 2τ между двумя последовательными 180°-импульсами в последовательности Карра — Перселла.

4.2.30. *Последовательность Мейбума — Гилла (CPMG-последовательность)* — последовательность 90°_x, τ, 180°_y, $(2\tau, 180^{\circ}_y)_n$.

4.2.31. *Последовательность с удерживанием спина* — последовательность 90°_x $(SL)_y$, где SL — «длинный» импульс (часто измеряемый в миллисекундах или секундах, а не в микросекундах) и $Hl \gg H$ (локальное).

4.2.32. *Дополнение нулями* — дополнение числа точек сигнала во временной области последовательностью нулей для увеличения длины ССИ до преобразования Фурье.

4.2.33. *ЯМР-ФП с частичной релаксацией* — набор спектров ФП с большим числом линий в каждом, полученных с помощью последовательности «инверсия — восстановление» для извлечения информации о временах спин-решеточной релаксации.

4.2.34. *Интеграл ЯМР (цифровой)* — интегралы (см. п. 4.1.6) импульсных спектров ФП или оцифрованных спектров, измеренных в непрерывном режиме, полученные суммированием амплитуд в дискретных точках, определяющих контур каждой линии ЯМР. Результаты такого суммирования обычно представляются либо как нормированное полное число дискретных счетов для каждой линии или в виде ступенчатой функции над спектром, отражающей полное число счетов.

5. Рекомендации, принятые в методе ЯМР

5.1. Безразмерную шкалу химических сдвигов для любого ядра следует называть δ-шкалой. Правильными являются следующие обозначения: $\delta = 5{,}00$ или $\delta\,5{,}00$. Другие формы, например $\delta = 5{,}00$ м. д. или сдвиг $= 5{,}00\,\delta$, не следует использовать.

5.2. Положение линий нужно указывать в герцах.

5.3. Безразмерная шкала и частотные шкалы химических сдвигов должны иметь общее начало.

5.4. Как стандартное следует выбирать направление развертки от высоких к низким частотам (от слабого к сильному полю).

5.5. Стандартным расположением спектра является такое, при котором низкие радиочастоты (высокое поле) находятся справа.

5.6. Сигналы записываются в форме пиков поглощения.

6. Способы эталонирования, вещества

6.1. Общие положения.

6.1.1. Везде, где возможно, в случае спектров ^1H и ^{13}C шкала химических сдвигов должна быть привязана к внутреннему эталону.

6.1.2. При использовании внешнего эталона в общем одинаково пригодны коаксиальная ампула или капиллярная трубка.

6.1.3 Для ядер, отличных от ^{13}C и ^1H, для которых в общем нет согласованных эталонных соединений, особенно важно указывать полностью эталонное вещество и способ эталонирования, в том числе частотный интервал в герцах и частоту спектрометра, если она неизвестна.

6.2. *Эталонные вещества для протонных спектров.*

6.2.1. Как первичный внутренний эталон для протонных спектров в неводных растворах должен использоваться тетраметилсилан (ТМС) Предпочтительно использовать концентрацию 1%.

6.2.2. Положение резонансного сигнала тетраметилсилана принимается точно равным нулю.

6.2.3. В качестве внутреннего эталона для спектров ЯМР в водных растворах рекомендуется натриевая соль 2,2,3,3-тетрадейтеро-4,4-диметил-4-силапентановой кислоты (ТСП-d_4). Ее химическому сдвигу приписывается нулевое значение.

6.2.4. Числа на безразмерной шкале сдвигов в сторону высоких частот (к низкому полю) от сигнала ТМС считаются положительными.

6.3. *Эталонные вещества для ЯМР ядер, отличных от протона.*

6.3.1. Для всех ядер сдвиги, отсчитываемые от сигнала эталонного вещества в сторону высоких частот (к низкому полю), считаются положительными. До тех пор, пока это предложение не принято полностью, принятый знак должен быть точно указан.

Примечание. Существующая литература по ЯМР содержит примеры, в которых соблюдается этот выбор знаков, а также и противоположный. Желательно принять единообразное соглашение для всех ядер. Рекомендованный здесь выбор уже широко применяется в протонной спектроскопии и ЯМР ^{13}C. При таком выборе наибольшее положительное значение приписывается переходу с самой высокой энергией.

6.3.2. В качестве первичного внутреннего эталона для спектров ЯМР ^{13}C в неводных растворах рекомендуется тетраметилсилан (ТМС). Для водных растворов было установлено, что подходящими являются вторичные эталоны, такие, как диоксан. Если используются такие эталоны, химические сдвиги должны приво-

диться по отношению к ТМС и должен быть точно указан фактор пересчета.

6.3.3. В качестве первичного внешнего эталона для спектров бора (^{10}B и ^{11}B) должен использоваться эфират трифторида бора $(C_2H_5)_2O : BF_3$.

6.3.4. Как первичный внешний эталон для спектров ^{31}P должен использоваться триоксид фосфора (P_4O_6).

6.3.5. Здесь не даются конкретные рекомендации для других ядер, кроме указанных выше. Необходимо придерживаться следующих основных положений. Если имеются предыдущие работы по ЯМР исследуемого ядра, следует использовать уже применявшийся эталон в отсутствие причин, заставляющих выбрать новый эталон. Эталонное вещество должно иметь узкую линию в спектре, если это возможно. Предпочтение отдается синглетному спектру. Следует выбирать такое эталонное вещество, чтобы оно имело резонансный сигнал при возможно более низкой частоте (в наиболее сильном поле), для того чтобы большинство химических сдвигов имело положительный знак. Следует избегать внутренних эталонов, кроме случаев, когда можно провести изучение влияния растворителя на химический сдвиг.

7. Представление данных ЯМР и параметров спектрометров

7.1. Общие положения. Где бы ни публиковались данные, в них должно быть указано следующее:

7.1.1. *Наблюдаемое ядро*. В тех случаях, когда существуют неоднозначности, необходимо указывать изотоп, например ^{14}N, ^{11}B. В других случаях изотоп может быть указан, даже если это излишне, например ^{19}F, ^{31}P.

7.1.2. Название растворителя и концентрация раствора.

7.1.3. Название внешнего эталона или название и концентрация внутреннего эталона, которые используются.

7.1.4. Температура образца и способ ее измерения.

7.1.5. Способ измерения положения пиков.

7.1.6. Частота, при которой проведены измерения.

7.1.7. Величина радиочастотного поля (см. п. 2.4) или свидетельства того, что не происходит насыщения сигнала (в случае ЯМР в непрерывном режиме) или и то, и другое.

7.1.8. Математические операции, использованные при анализе спектра. В том случае, если для проведения анализа спектра использовались программы для ЭВМ, необходимо включить следующую информацию: название (источник программы), число использованных линий, указание варьируемых параметров, среднеквадратичное отклонение для всех линий, оценочную точность полученных параметров и максимальное отклонение для наиболее выпадающей линии.

7.1.9. Масштаб частотной шкалы, если она используется. Значения по шкале должны возрастать от низких частот к высоким (от высокого поля к низкому, если применяется полевая развертка).

7.2. *При публикации спектров, записанных в непрерывном режиме, необходимо указывать следующую информацию*:

7.2.1. Скорость развертки.

7.2.2. Напряженности обоих радиочастотных полей, если применяется полная спиновая развязка или любой вид двойного резонанса.

7.2.3. Значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, полученные из спектра, если они найдены. Первые приводятся в безразмерных единицах (м. д.), а вторые — в единицах частоты (Гц).

7.3. При описании спектров ЯМР-ФП высокого разрешения должны указываться следующие использованные параметры:

7.3.1. Угол отклонения импульса.

7.3.2. Ширина 90°-импульса или амплитуда импульса.

Примечание. Всегда нужно указывать и п. 7.3.1 и п. 7.3.2. Эти сведения могут приводиться косвенным способом, например, ширина использованного импульса и ширина 90°-импульса для исследуемого ядра.

7.3.3. Ширина полосы пропускания и время установления стационарного уровня для всех ограничивающих фильтров (низкочастотных и

кварцевых). Обычно указываются ширина полосы (см. п. 4.2.9) и тип фильтра.

7.3.4. Время выборки данных (и время задержки выборки, если необходимо).

7.3.5. Время повторения и число импульсов, если «последовательность» состоит из одного импульса.

7.3.6. Описание импульсной последовательности, включающее:

а) принятое название или детальные сведения об импульсах и их фазах; б) время повторения последовательности; в) интервалы между импульсами; г) время задержки; д) число последовательностей; е) особые импульсные интервалы, в которые происходит выборка данных.

7.3.7. Квадратурное детектирование, если оно использовалось.

7.3.8. Число точек в ССИ, использованных для фурье-преобразования. Желательно указывать особо, использовалось ли дополнение нулями.

7.3.9. Временная постоянная экспоненциальной весовой функции (экспоненциальный фильтр), если она использовалась.

7.3.10. Детальные сведения об аподизации или другой процедуре домножения сигнала во временной области на весовую функцию.

7.3.11. Детальные сведения о всех других методах обработки данных, таких, как сглаживание, коррекция нулевой линии и т. д.

7.3.12. Детальные сведения о подавлении шумов, если оно применялось.

7.3.13. Соотношение частоты импульса и наблюдаемых частот.

Литература*

1. *Heigh C. W., Mallion R. B.*, Org. Magn. Res., **4**, 203 (1972).
2. *Bothner-By A. A.* См. Б72, т. 1.
3. *Watts V. S., Goldstein J. H.*, Chem. Phys., **46**, 4165 (1967).
4. *Grecely V. S., Watt V. S., Goldstein J. H.*, J. Mol. Spectr., **30**, 184 (1969).
5. *Read J. M., Mayo R. E., Goldstein J. H.*, J. Mol. Spectr., **22**, 419 (1967).
6. *Castellano S.*, personal communication.
7. *Williamson M. P., Kostelnik R., Castellano S.*, J. Chem. Phys., **49**, 2218 (1968).
8. *Castellano S., Kostelnik R., Sun C.*, Tetrahedron Lett., 4635 (1967).
9. *Castellano S., Sun C., Kostelnik R.*, Tetrahedron Lett., 5207 (1967).
10. *Read J. M., Crecely R. W., Butler R. S., Loemker J. E., Goldstein J. H.*, Tetrahedron Lett., 1215 (1968).
11. *Günther H., Wenzl R.*, Z. Naturforschg., **22B**, 389 (1967).
12. *Günther H., Gorlitz M., Hinrichs H.-H.*, Tetrahedron, **24**, 5665 (1968).
13. *Görlitz M.*, Dissertation, University of Cologne, 1969.
14. *Günther H., Wenzl R., Grimme W.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3808 (1969).
15. *Mortimer F. S.*, J. Mol. Spectr., **5**, 199 (1962).
16. *Garbisch E., Griffith M. G.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6543 (1968).
17. *Lambert J. B., Jovanovich A. P., Oliver W. L.*, J. Chem. Phys., **74**, 2221 (1970).
18. *Hill E. A., Roberts J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2047 (1967).
19. *Copper M. A., Elleman D. D., Pearce C. D., Manatt S. L.*, J. Chem. Phys., **53**, 2343 (1970).
20. *Regel W., v. Phillipsborn W.*, Helv. Chim. Acta, **52**, 1354 (1969).
21. *Regel W., v. Phillpsborn W.*, Helv. Chim. Acta, **51**, 867 (1968).
22. *Hobgood R. T., Goldstein J. H.*, J. Mol. Spectr., **12**, 76 (1964).
23. *Pawliczek J. B., Günther H.*, Tetrahedron, **26**, 1755 (1970).
24. *Fraenkel G., Asahi Y., Mitchell M. J., Cava M. P.*, Tetrahedron, **20**, 1179 (1964).
25. *Read J. M., Mathis G. T., Goldstein J. H.*, Spectrochim. Acta, **21**, 85 (1965).
26. *Garbisch E.*, J. Chem. Educ., 45, 492 (1968).

* Ссылки с индексом Б можно найти в разд. «Библиография» в конце книги.

27. *Castellano S., Sun C., Kostelnik R.*, J. Chem. Phys., **46**, 327 (1967).
28. *Günther H.*, Z. Naturforsch., **20b**, 948 (1965).
29. *Günther H., Hinrichs H.-H.*, Tetrahedron, **24**, 7033 (1968).
30. *Dischler B., Maier W.*, Z. Naturforsch., **16a**, 318 (1961).
31. *Dischler B., Englert G.*, Z. Naturforsch., **16a**, 1180 (1961).
32. *Dischler B.*, Z. Naturforsch., **20a**, 888 (1965).
33. *Günther H.*, Angew. Chemie, **84**, 907 (1972.
34. Б6, Б11.
35. Б6, Б11; *Binsch G.*, In: Topics in Stereochemistry, Allinger N. L. and Eliel E. L. (Eds.), vol. **3**, Interscience Publ., New York, 1968.
36. *Sack R. A.*, Mol. Phys., **1**, 163 (1958).
37. *Bremser W.*, Chemiker Ztg., **97**, 248 (1973).
38. Б57.
39. *Levy G. C., Cargiolli J. D.*, J. Magn. Res., **6**, 143 (1972).
40. Б58.
41. Б57.
42. Б56.
43. *Grant D. M., Paul E. C.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2984 (1964).
44. *Burke J. J., Lauterbur P. C.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1870 (1964).
45. *Maciel G. E.*, J. Phys. Chem., **69**, 1947 (1965).
46. *Grutzner J. B., Jautelat M., Dence J. B., Smith J. A., Roberts J. D.*, J. Phys Chem., **92**, 7107 (1970).
47. *Dorman D. E., Jautelat M., Roberts J. D.*, J. Org. Chem., **36**, 275 (1971).
48. *Günther H., Jlkeli G.*, Chem. Ber., **106**, 1863 (1973).
49. *Günther H., Jikeli G., Schmikler H., Prestien J.*, Angew. Chem., **85**, 826 (1973); Angew. Chem. Int. Ed., **17**, 762 (1973).
50. *Stothers J. B.*, Can. J. Chem., **53**, 581 (1975).

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

II.1. Усредненное отношение площадей сигналов *A* и *C* равно 28,8 : 64,4. Это составляет 14,4 : 21,47 на протон и соответствует молярному отношению 1 : 1,491.

II.2. Прежде всего нужно сделать правильное отнесение сигналов. В соответствии с данными, приведенными в табл. II.1, сигналы с δ 7,27, δ 5,30 и δ 2,17 принадлежат хлороформу, метиленхлориду и ацетону соответственно. С учетом числа протонов в каждом соединении интегрирование дает молярное соотношение 10 : 9 : 6 и процентное содержание 40, 36 и 24 мол. % в вышеприведенном порядке.

II.3. Толуол:метиленхлорид : бензол = 38,6 : 48,6 : 12,8.

II.4. Различие химических сдвигов сигналов составляет 4,78 м. д. Это соответствует 286,8 Гц при 60 МГц. По молекулярной формуле и на основании данных табл. II.1 определяем, что это вещество — толуол.

II.5. *а*) $\sim\delta$ 0,9, 3,5, 7,2 (9 : 2 : 5); *а'*) $\sim\delta$ 1,2, 2,2, 3,5, 7,2 (6 : 3 : 3 : 4); *б*) $\sim\delta$ 0,9, 2,0 (3 : 1); *б'*) $\sim\delta$ 0,9, 2,7, 3,0 (9 : 1 : 2).

II.6. *а*) 1,2-Дихлорэтан; *б*) 1,3,5-триметилбензол; *в*) 1,2-диметоксиэтан; *г*) 1,2;5,6-дибензоциклогептадиен; *д*) дифенилметан; *е*) 2,5-диметилфуран; *ж*) метиловый эфир хлоруксусной кислоты; *з*) 1,2,4,5-тетраметилбензол; *и*) 9,10-дигидроантрацен; *к*) терефталевый альдегид.

II.7. 1) *a* — дублет 1 : 1; *b* — квартет 1 : 3 : 3 : 1. 2) При $J = 0$ *a* — синглет, *b* — синглет. При $J > 0$ *a* — триплет 1 : 2 : 1, *b* — мультиплет из 10 линий 1 : 9 : 36 : 84 : 136 : 84 : 36 : 9 : 1. 3) *a* — дублет 1 : 1; *b* — квартет (1 : 3 : 3 : 1) триплетов (1 : 2 : 1); *c* — дублет (1 : 1); *d* — синглет; 4) *a* — дублет 1 : 1 дублетов 1 : 1; *b* — дублет 1 : 1 квартетов 1 : 3 : 3 : 1, каждая линия в которых дополнительно расщеплена в квартет 1 : 3 : 3 : 1; *c* — так же, как *b*; *d* — дублет 1 : 1 дублетов 1 : 1. 5) *a* — дублет 1 : 1; *b* — септет 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1; *c* — квартет 1 : 3 : 3 : 1; *d* — триплет 1 : 2 : 1. 6) *a* — триплет 1 : 1 : 1; *b* — дублет 1 : 1.

II.8. *а*) AMX: $J_{AM} = 4$, $J_{AX} = 2$ и $J_{MX} = 0$ Гц; *б*) AM_2X: $J_{AM} = 1$, $J_{AX} = 5$ и $J_{MX} = 0$ Гц; *в*) AM_2X: $J_{AM} = 3$, $J_{AX} = 4$, $J_{MX} = 1$ Гц; *г*) AMX_3: $J_{AM} = 5$, $J_{AX} = 2$, $J_{MX} = 1$ Гц.

II.9. *а*) $Na[^{10}BH_4]$ и $Na[^{11}BH_4]$; *б*) $C_6H_5CHD_2$; *в*) $^{15}NH_4^+$; *г*) $^{14}NH_4^+$ см. табл. I.1.

II.10. 1) *а* — изопропилхлорид; *б* — $C_6H_5CH_2SH$; *в* — диэтилфталат; *г* — $CH_3CH(NO_2)COO_2H_5$.

2) В δ-шкале 1 мм = 4,2 Гц; таким образом, в растянутом спектре 1 мм = 2,1 Гц. Сигнал в самом слабом поле (δ 7,1) имеет расщепления 6,3 и 14,7 Гц, которые возможны в результате *цис*- и *транс*-взаимодействия через двойную связь. Этот сигнал принадлежит протону, соседнему с сложноэфирной группой. Расщепления 14 7 и 6,3 Гц имеются в мультиплетах при δ 4,7 и δ 4,4. Эти два сигнала принадлежат, таким образом, *транс*- и *цис*-протонам соответственно. Указанные протоны взаимодействуют друг с другом, и значение геминальной константы составляет около 1,5 Гц.

3) В спектре различаются два сигнала с расстоянием между ними около 50 Гц. Один из них в слабом поле имеет вид двух частично перекрывающихся квартетов, расстояние между которыми и расщепления внутри квартетов позволяют найти константы спин-спинового взаимодействия 15 и 6,6 Гц. В сильном поле наблюдаются четыре квартета с константами спин-спинового вза-

имодействия 15, 7,8 и 1,5 Гц. Следовательно, резонансный сигнал протона, находящегося рядом с метильной группой, лежит в более слабом поле [две константы ^3J(H, H) и ^3J(CH_3H)]. А в более сильном поле лежит сигнал протона, соседнего с альдегидной группой [три взаимодействия ^3J(H, H), ^3J(H, CHO) и ^4J(CH_3H)].

II. 11. $\delta(a)$ 7,36; $\delta(b)$ 8,77 м. д.; J_{ab} = 5,0 Гц; J_{ac} = 1,5 Гц.

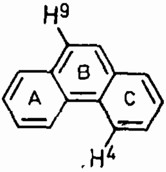
II. 12. См. *Günther H.*, *Görlitz M.*, *Meisenheimer H.*, Organic Magnetic Resonance, **6**, 388 (1974).

IV. 1. *а*) δ_o 7,06; $\delta_м$ 7,27; $\delta_п$ 7,08; δ_o 7,81; $\delta_м$ 7,91; $\delta_п$ 9,30. С коэффициентом пропорциональности 12,7 получаем δ_o 7,02; $\delta_м$ 7,27; $\delta_п$ 7,04. По сравнению с экспериментальными данными рассчитанные значения δ слишком малы.

IV. 2. *а*) По сравнению с этаном все протоны здесь дезэкранированы. Магнитная анизотропия карбонильной группы определяет дезэкранирование протона в α-положении к группе $COCH_3$, а частичный положительный заряд в β-положении вызывает дезэкранирование. *цис*-β-Протон по отношению к $COCH_3$ испытывает дополнительный сдвиг в слабое поле за счет магнитного эффекта карбонильной группы.

б) В этом случае перенос заряда (за счет сопряжения) в β-положении вызывает сильное дезэкранирование β-протонов, а протоны в α-положении к кислороду дезэкранированы за счет индуктивного эффекта.

в) Индуктивный эффект группы CN вызывает дезэкранирование. Большее экранирование *транс*-протона по сравнению с *цис*-протоном можно приписать влиянию диамагнитной анизотропии группы CN.

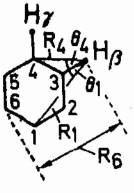


IV.3. По сравнению с протонами в бензоле протоны H(4) и H(9) в фенантрене испытывают дополнительные влияния кольцевых токов колец A, B и A, C соответственно. Соединение плоское, θ = 90°, и уравнение (IV. 5) упрощается: $\Delta\sigma = \Delta\chi/12\pi R^3$. Для указанного значения $\Delta\chi = -630\cdot 10^{-36}$ м³/молекула следует далее $\Delta\chi = -16{,}67/R^3$ м. д., где R выражается в нанометрах (нм). Теперь нужно тригонометрически определить расстояние протонов от центров соответствующих колец. Используя для длины связи C—C значение 0,140 нм, а для связи C—H — значение 0,110 нм и одинаковые значения углов 120°, получаем:

H(4):	$R_B = 0{,}348\cdot 10^{-8}$ нм	и	$\Delta\sigma_B = -0{,}40$ м. д.
	$R_A = 0{,}366\cdot 10^{-8}$ нм	и	$\Delta\sigma_C = -0{,}34$ м. д.
H(9):	$R_C = 0{,}475\cdot 10^{-8}$ нм	и	$\Delta\sigma_A = -0{,}16$ м. д.
	$R_A = 0{,}348\cdot 10^{-8}$ нм	и	$\Delta\sigma_C = -0{,}40$ м. д.

Общий вклад в экранирование составляет $\Delta\sigma(4) = -0{,}74$ и $\Delta\sigma(9) = -0{,}56$, что дает δ-значения 8,01 (H_4) и 7,83 (H_9) относительно бензола (δ 7,27). Экспериментально найдены $\delta(H_4)$ 8,93 и $\delta(H_9)$ 7,71. Отклонение для H_9 лежит в пределах ошибки для таких расчетов, но значительное несоответствие для H_4 указывает на дополнительный вклад в экранирование. Это эффект Ван дер Ваальса, обусловленный стерическим взаимодействием H(4) и H(5).

IV. 4. Сравнение парциальных зарядов в пиридиниевом ионе приводит к следующим значениям $\Delta\rho_i$:



$\Delta\rho_1 = +0{,}413$
$\Delta\rho_2 = -0{,}053$
$\Delta\rho_3 = -0{,}077$
$\Delta\rho_4 = -0{,}152$

На основе тригонометрического анализа получаем:

Для H_β	Для H_γ
$R_1 = R_5 = 0{,}341$ нм; $\theta_1 = \theta_5 = 20°44'$	$R_1 = 0{,}390$ нм; $\theta_1 = 0°$
$R_2 = R_4 = 0{,}217$ нм; $\theta_2 = \theta_4 = 33°53'$	$R_2 = R_6 = 0{,}314$ нм; $\theta_2 = \theta_6 = 20°44'$
$R_3 = 0{,}110$ нм; $\theta_3 = 0°$	$R_3 = R_5 = 0{,}217$ нм; $\theta_3 = \theta_5 = 33°53'$
$R_6 = 0{,}390$ нм; $\theta_6 = 0°$	$R_4 = 0{,}110$ нм; $\theta_4 = 0°$

Используя эти значения, по уравнению (IV. 15) получаем:

$$\Delta\sigma_\beta = 12{,}5\left(\frac{0{,}413}{11{,}62}0{,}935 - \frac{0{,}053}{4{,}71}0{,}830 - \frac{0{,}077}{1{,}21} - \frac{0{,}152}{4{,}71}0{,}830 - \frac{0{,}077}{11{,}62}0{,}935 - \frac{0{,}053}{15{,}21}\right) - 17{,}0\left(\frac{0{,}413}{11{,}62} - \frac{0{,}053}{4{,}71} - \frac{0{,}077}{1{,}21} - \frac{0{,}153}{4{,}71} - \frac{0{,}077}{11{,}62} - \frac{0{,}052}{15{,}21}\right)^2 = -0{,}95 - 0{,}11 = -1{,}06 \text{ м. д.}$$

$$\Delta\sigma_\gamma = 12{,}5\left(\frac{0{,}413}{15{,}21} - 2\frac{0{,}053}{11{,}62}0{,}935 - 2\frac{0{,}077}{4{,}71}0{,}830 - \frac{0{,}152}{1{,}21}\right) - 17{,}0\left(\frac{0{,}413}{15{,}21} - 2\frac{0{,}077}{4{,}71} - \frac{0{,}152}{1{,}21}\right)^2 = -1{,}68 - 0{,}33 = 2{,}01 \text{ м. д.}$$

Экспериментальные значения: $\Delta\sigma_\beta = -1{,}07$ м. д. и $\Delta\sigma_\gamma = -1{,}22$ м. д. Совпадение экспериментального и теоретического значений для β-положения, несомненно, является случайным. Отклонение, полученное для резонансной частоты γ-протона вполне типично для приближенных расчетов такого типа. Очевидно, кроме влияния зарядовой плотности существуют и другие факторы, ответственные за изменение резонансных частот. Так, пиридиновый азот имеет магнитную анизотропию ($\Delta\chi = -91 \cdot 10^{-3}$ м^3 на молекулу перпендикулярно к плоскости цикла), которая утрачивается при протонировании. В этом случае нельзя пренебречь и эффектами среды. Тем не менее при учете всех факторов часто можно получить хорошие результаты [ср., например, *Castellano S.*, *Günther H.*, *Ebersole S.*, J. Phys. Chem., **69**, 4166 (1965); *Günther H.*, *Castellano S.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 913 (1966)].

IV. 5. Интегральная кривая показывает, что резонансные сигналы четырех олефиновых протонов начинаются от сигнала при 0 Гц: 1 Н (0—11 Гц), 2 Н (26—52 Гц) и 1 Н (72—84 Гц). Принимая во внимание только вицинальные константы, удобно начать анализ с дублета в самом слабом поле ($J = 11$ Гц), который следует отнести к H_a или H_d. Расщепление, равное 11 Гц, наблюдается между линиями 35 и 46 Гц, а также между 41 и 52 Гц. Поэтому возможно, что эти сигналы принадлежат соседнему протону. Это заключение подтверждает и эффект крыши: линии 35 и 41 более интенсивны, чем 46 и 52. Этот (соседний) протон взаимодействует, как указывает эффект крыши, с протоном в самом сильном поле с константой 6 Гц. А последний в свою очередь связан с четвертым протоном, резонансный сигнал которого находится при 26—32 Гц, с константой 6 Гц. Для того чтобы провести отнесение, нужно решить, что больше: $\delta(H_a)$ или $\delta(H_d)$. Оба протона дезэкранированы. H_a — за счет эффекта соседнего бензольного кольца, а H_d — под влиянием соседнего атома кислорода. Трудно решить, какой из эффектов больше. Таким образом, на основании только химических сдвигов возможны следующие отнесения: $\delta(H_a) > \delta(H_d) > \delta(H_b) > \delta(H_c)$ или $\delta(H_d) > \delta(H_a) > \delta(H_c) > \delta(H_b)$. Решение о том, какое отнесение выбрать, можно сделать на основании величин

констант. Эффект электроотрицательности кислорода уменьшает J_{cd}, поэтому J_{cd} должна быть меньше, чем J_{ab}. Поэтому правильно первое отнесение, а константы спин-спинового взаимодействия таковы: $J_{ab} = 11$ Гц, $J_{bc} = J_{cd} = 6$ Гц. Дальние константы спин-спинового взаимодействия в таких системах можно наблюдать только в том случае, если записывается растянутый спектр и соблюдаются условия для повышения разрешения.

IV. 6. Это смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 7 : 3. Константы спин-спинового взаимодействия составляют: $^3J_{транс} = 19{,}6$ Гц; $^3J_{цис} = 14{,}2$ Гц; $^3J(\mathrm{H, CH_2})_{транс} = 6{,}5$ Гц; $^3J(\mathrm{H, CH_2})_{цис} = 8{,}0$ Гц; $|^4J(\mathrm{H, CH_2})_{транс}| = 1{,}4$ Гц и $|^4J(\mathrm{H, CH_2})_{цис}| = 1{,}2$ Гц. Различие констант в *цис*- и *транс*-изомерах между олефиновыми протонами и протонами группы CH_2 определяются конформациями. Для *цис*-изомера конформация с *гош*-расположением метиленовой цепи более устойчива, чем для транс-изомера, из-за большого объема силильной группы (см. формулу **60** в разд. 2.3.2 гл. IV). Поэтому вицинальная константа $^3J(\mathrm{H, CH_2})$ имеет большую «*транс*-компоненту», т. е. ее значение в соответствии с кривой Карплуса — Конроя возрастает. Одновременно π-вклад в аллильную константу $^4J(\mathrm{H, CH_2})$ уменьшается, и эта константа становится меньше.

IV. 7. Отрицательное значение аллильной константы показывает, что доминирует π-вклад. Поэтому конформация **71б** более предпочтительна. В ней связь С—Н почти параллельна $2p_z$-орбиталям атомов углерода С(1) и С(6). Именно в этой конформации может наблюдаться заметное гомоаллильное спин-спиновое взаимодействие.

IV.8. Значение 13,1 Гц типично для J_{aa} в циклогексане. Поэтому правильна конформация **72**.

IV. 9. Только в конформации **74** возможно копланарное расположение σ-связей, необходимое для существования больших ^4J за счет М-механизма. Метильные протоны взаимодействуют с аксиальными атомами водорода в положениях 2 и 6.

IV. 10. Малое значение вицинальной константы совместимо только со структурой **77**.

V. 1. а) AA′BB′; б) AA′BB′C; в) ABC; г) A_3B; д) A_6X; е) AA′MM′XY; ж) AA′BB′; з) AA′BB′; и) A_3B_2X; к) A_2X_6; л) ABCD; м) ABC_2; н) A_3KHX.

V. 2

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} N \sin ax = EN \sin ax$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} a^2 N \sin ax = EN \sin ax$$

Отсюда следует, что $E = a^2h^2/8\pi^2m$.

Необходимо теперь определить, какие величины a допустимы в пробных функциях. Если электрон движется в одномерном ящике длины L, то допустимые величины a находятся следующим образом. На концах интервала при $x = 0$ и $x = L$ функции должны равняться нулю, т. е. $\Psi(0) = 0$ и $\Psi(L) = 0$. Отсюда

$$\Psi(0) = N \sin a0 = 0; \qquad \Psi(L) = N \sin aL = 0$$

Второе уравнение выполняется только в том случае, если $aL = q\pi$, где q — целое число. Отсюда следует, что $a = q\pi/L$, т. е. получим следующее выражение для собственных значений:

$$E_q = (h^2/8mL^2)\, q^2, \qquad \text{где} \qquad q = 1, 2, 3, \ldots, n$$

Собственные функции при этом имеют вид

$$\Psi_q = N \sin q\pi x/L, \qquad \text{где} \qquad N = \sqrt{2/L}$$

V. 3. Базисные функции даны на стр. 166. Гамильтониан записывается так: $\mathscr{H} = \hat{I}_z(\mathrm{A}) + \hat{I}_z(\mathrm{B}) + \hat{I}_z(\mathrm{C})$. Отсюда следует:

$$E_1 = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B + \nu_C) \qquad E_5 = \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B - \nu_C)$$

$$E_2 = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B - \nu_C) \qquad E_6 = \frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B - \nu_C)$$

$$E_3 = \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B + \nu_C) \qquad E_7 = \frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B + \nu_C)$$

$$E_4 = \frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B + \nu_C) \qquad E_8 = \frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B - \nu_C)$$

V. 4.

$$I(f_1)\colon \langle\beta\alpha\,|\,\hat{I}_x(\mathrm{A}) + \hat{I}_x(\mathrm{B})\,|\,\alpha\alpha\rangle^2 = [\langle\beta\alpha\,|\,I_x(\mathrm{A})\,|\,\alpha\alpha\rangle + \langle\beta\alpha\,|\,\hat{I}_x(\mathrm{B})\,|\,\alpha\alpha\rangle]^2 = \left[\langle\beta\alpha\,|\,\frac{1}{2}\beta\alpha\rangle + \left\langle\beta\alpha\,\middle|\,\frac{1}{2}\alpha\beta\right\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}$$

$$I(f_2)\colon \langle\beta\beta\,|\,\hat{I}_x(\mathrm{A}) + \hat{I}_x(\mathrm{B})\,|\,\alpha\beta\rangle^2 = [\langle\beta\beta\,|\,\hat{I}_x(\mathrm{A})\,|\,\alpha\beta\rangle + \langle\beta\beta\,|\,\hat{I}_x(\mathrm{B})\,|\,\alpha\beta\rangle]^2 = \left[\left\langle\beta\beta\,\middle|\,\frac{1}{2}\beta\beta\right\rangle + \left\langle\beta\beta\,\middle|\,\frac{1}{2}\alpha\alpha\right\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}$$

Аналогично получаются значения $I(f_3)$ и $I(f_4)$.

V. 6.

$$C = \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_0\delta)^2 + J^2} = \frac{1}{2}\sqrt{400 + 225} = 12{,}5$$

$$\sin 2\theta = J/2C = 15/25 = 0{,}6$$

$f_1 = 7{,}5 + 12{,}5 = 20{,}0$; $\quad I_1 = 0{,}4$

$f_2 = -7{,}5 + 12{,}5 = 5{,}0$; $\quad I_2 = 1{,}6$

$f_3 = 7{,}5 - 12{,}5 = -5{,}0$; $\quad I_3 = 1{,}6$

$f_4 = -7{,}5 - 12{,}5 = -20{,}0$; $\quad I_4 = 0{,}4$

V. 7

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{32} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{42} & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix}$$

$$H_{22} = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B - \nu_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$$

$$H_{33} = \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B + \nu_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC})$$

$$H_{44} = \frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B + \nu_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC})$$

$$H_{23} = H_{32} = \frac{1}{2}J_{BC}; \quad H_{24} = H_{42} = \frac{1}{2}J_{AC}; \quad H_{34} = H_{43} = \frac{1}{2}J_{AB}$$

V. 8. *а*) $1/\sqrt{3}$; *б*) 1 : 3 : 3 : 1; *в*) изменение частоты спектрометра или эффекты растворителя могут влиять на $\nu_0\delta$ в АВ-системе, поэтому интервал f_2—f_3 и отношение интенсивностей линий являются переменными величинами.

V. 9. $\nu_A = 31{,}55$ Гц; $\nu_B = 16{,}95$ Гц; $J = 10{,}5$ Гц; $I_1 = I_4 = 0{,}42$; $I_2 = I_3 = 1{,}58$.

V. 10. $\nu_A = 95{,}00$ Гц; $\nu_B = 105{,}00$ Гц; $J_{AB} = 6{,}00$ Гц.

V. 11. Решение 1: $I_{11} = 0{,}993$; решение 2: $I_{11} = 0{,}595$.

V. 12. 1) Подспектр *ab*-типа: 43,29, 45,78, 47,75 и 50,29 Гц. 2) Подспектр *ab*-типа: 45,21, 47,75, 54,03 и 56,32 Гц. Анализ двух *ab*-подспектров дает среднее значение 2,52 Гц для $|J_{AB}|$. Также находим, что

1) $\nu_A = 45{,}76$ Гц; $J_{AX} = 1{,}67$ Гц   2) $\nu_A = 50{,}00$ Гц; $J_{AX} = 10{,}17$ Гц;

$\nu_B = 51{,}86$ Гц; $J_{BX} = 6{,}47$ Гц $\nu_B = 47{,}61$ Гц; $J_{BX} = -2{,}03$ Гц

Здесь X — ядро ^{19}F. Для того чтобы найти правильное решение, необходимо измерить спектр ЯМР ^{19}F. После того как это сделано, находят следующие значения резонансных частот линий f_9, f_{10} и f_{11} (частоты указаны в герцах относительно ν_X, в скобках приведены интенсивности): 6,66 (0,822), 4,08 (1,000) и 2,15 (0,178). Из уравнения (V. 26) следует, что справедливо решение 2. Таким образом, *орто*- и *пара*-H, F-константы имеют противоположные знаки (также возможен вариант —10,17 и 2,03). Константа J_{AB}, соответствующая *мета*-константе, считается положительной. Экспериментальный спектр дан в книге Корио [Б34] (см. разд. «Библиография» ниже).

V. 13. Поскольку внутренние линии одного из подспектров не разрешаются, то для оценки положений четырех сигналов следует использовать приближенный анализ. Относительные химические сдвиги в этом подспектре могут быть рассчитаны, только если оценить интервал $f_2 - f_3$ по ширине линии. В этом случае, по-видимому, можно использовать величину 0,25 Гц. Отсюда получим:

ab-подспектр 1: 0,0 9,78 10,02 (19,8) Гц
ab-подспектр 2: 6,2 16,2 20,4 30,8 Гц

Из подспектра 2 можно определить среднее значение $|J_{AB}|$, равное 10,2 Гц. Кроме того, анализ дает

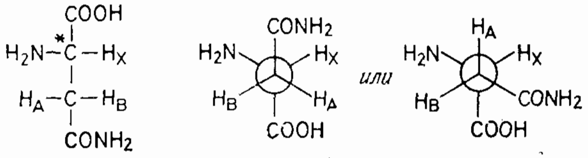
Решение 1: $\nu_A = 10{,}55$ Гц; $J_{AX} = 3{,}5$ Гц: $I_{11} = 0{,}92$

$\nu_B = 16{,}75$ Гц; $J_{BX} = 11{,}5$ Гц

Решение 2: $\nu_A = 15{,}7$ Гц; $J_{AX} = 13{,}7$ Гц: $I_{11} = 0{,}78$

$\nu_B = 11{,}7$ Гц; $J_{BX} = 1{,}3$ Гц

Экспериментальная X-часть спектра показывает, что справедливо решение 1. Для отнесения параметров к протонам *L*-аспарагина можно предположить, что AB-часть образована метиленовыми протонами. Тогда J_{AB} как гаминальная константа должна быть отрицательной (см. разд. 2.1 гл. IV). X-часть спектра обнаруживает большую *транс*-константу с H_B и небольшую *гош*-константу с H_A; таким образом можно предполагать, что соединение находится в одной из конформаций, приведенных ниже:



V. 15. Определив, что $N = 9{,}0$ Гц, получим далее из анализа подспектра ab: $L = 7{,}0$; $K = 11{,}0$ (7,0); $M = 7{,}0$ (11,0) Гц. Отсюда определим следующие значения констант спин-спинового взаимодействия: $J = 8{,}0$, $J' = 1{,}0$, $J_A = 9{,}0$ (2,0) и $J_X = 2{,}0$ (9,0) Гц.

V. 16. Находим, что $N = 9{,}7$ Гц; отсюда видим, что подспектр ab состоит из следующих линий: 1) 0,0, 7,7, 10,6, 18,7 Гц; 2) 1,7, 7,4, 11,4, 16,9 Гц. Таким образом, $L = 7{,}4$ или 7,8 Гц (т. е. в среднем $L = 7{,}6$ Гц), $K = 7{,}9$ и $M = 5{,}6$ Гц. Второе отнесение линий подспектров ab приводит к совершенно другим значениям L, и, следовательно, это решение может быть исключено из рассмотрения. Константы спин-спинового взаимодействия равны: $J = 8{,}6$; $J' = 1{,}1$; $J_A = 6{,}8$ и $J_X = 1{,}1$ Гц. Исходя из структуры константа J_A должна быть равна J_{23}. Результаты анализа AA′BB′: $J = 8{,}65$, $J' = 1{,}04$, $J_A = 6{,}79$ и $J_X = 1{,}03$ Гц; таким образом, X-приближение в данном случае допустимо.

VI. 1. *а*) $AA'BB'B''B'''X_2$; *б*) ABX_2; *в*) AA′XX′; *г*) A_4; д) ABCD; *е*) AA′BB′.

VI. 2. 2-Ацетилпиридин представляет собой пример ABCD-системы, дающей спектр с большим числом линий [*Kowalewski V. J.*, *Kowalewski D. G.*, J. Chem. Phys., **37**, 2603 (1962)]. 3-Изомер дает спектр почти первого порядка [*Kowalewski V. J.*, *Kowalewski D. G.*, J. Chem. Phys., **36**, 266 (1962)], в то время как 4-изомер может быть распознан по характерной симметрии мультиплета AA′BB′- или AA′XX′-систем.

VI. 3. Молекулярной симметрией, необходимой для AA′BB′-систем, обладает только структура *б*.

VI. 4. *а*) д (диастереотопный); *б*) э (энантиотопный); *в*) э; *г*) д; *д*) э; *е*) э; *ж*) д; *з*) э; *и*) э: *к*) д.

VI. 5. *а*) AX; *б*) AX; *в*) AX_2; *г*) AA′XX′; *д*) AX_2Y; *е*) A_2X_6.

БИБЛИОГРАФИЯ

Имеется обширная литература по спектроскопии ЯМР, охватывающая как физические принципы метода, так и применения его к различным областям физики, химии и биологии. Ниже приводится перечень учебников и учебных пособий, монографий, таблиц справочных данных и сборников обзоров. В каждой рубрике список литературы составлен по фамилиям авторов в алфавитном порядке.

В настоящее время невозможно представить все аспекты спектроскопии ЯМР в одной книге, поэтому несомненную ценность представляют монографии, посвященные специальным вопросам, а также обзоры, описывающие новейшие достижения в области ЯМР. Сейчас издается шесть сборников обзоров, и многие темы, изложенные в настоящей книге лишь вкратце, в этих обзорах представлены с исчерпывающей полнотой. Пять сборников обзоров (Б72 — Б76) публикуют обзоры по отдельным темам, а сборник Б77 представляет собой библиографический ежегодник по текущей литературе. В этом сборнике можно также найти сведения о недавно изданных книгах и обзорах, опубликованных в журналах, не специализирующихся в области спектроскопии ЯМР.

Учебники, учебные пособия

Б1. *Abragam A.*, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961.

Б2. *Andrews E. R.*, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, Cambridge, 1955. (Имеется перевод: *Эндрю Э.* Ядерный магнитный резонанс. — М.: ИЛ, 1957.)

Б3. *Becker E. D.*, High Resolution NMR, Academic Press, New York, 1969.

Б4. *Bovey P. A.*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969.

Б5. *Carrington A.*, *McLachlan A. D.*, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row; New York, 1967. (Имеется перевод: *Керрингтон А.*, *Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1970.)

Б6. *Emsley J. N.*, *Feeney J.*, *Sutcliffe L. H.*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1965, 2 vols. (Имеется перевод: *Эмсли Дж.*, *Финей Дж.*, *Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М.: Мир, т. 1, 1968, т. 2, 1969.)

Б7. *Jackman L. M.*, *Sternhell S.*, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1969.

Б8. *Lösche A.*, Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957. (Имеется перевод: *Леше А.* Ядерная индукция. — М.: ИЛ, 1963.)

Б9. *Mavel G.*, Theories Moleculaires de la Resonance Magnetique Nucleaire, Dunold, Paris, 1966.

Б10. *Poole C. P.*, *Farach H.*, The Theory of Magnetic Resonance, Wiley-Interscience, New York, 1972.

Б11. *Pople J., Schneider W. G., Bernstein H. J.*, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York, 1959. (Имеется перевод: *Попл Дж., Шнейдер В., Бернстейн Г.* Спектры ЯМР высокого разрешения. — М.: ИЛ, 1962.)
Б12. *Stlescu H.*, Kernmagnetische Resonanz, Springer Verlag, Berlin, 1966.
Б13. *Slichter C. P.*, Principles of Magnetic Resonance, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin, 1978. (Имеется перевод: *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1981.)
Б14. *Suhr H.*, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1965.
Б15. *Strelow H.*, Magnetische Kernresonanz und Chemische Structur, 2nd ed., D. Steinkopff, Darmstadt, 1968.

Вводные курсы

Б16. *Bhacca N. S., Williams D. H.*, Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1965. (Имеется перевод: *Бхакка Н., Уильямс Д. Применение ЯМР в органической химии.* — М.: *Мир*, 1966.)
Б17. *Bible R. H.*, Introduction to NMR Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1965. (Имеется перевод: *Байбл Р.* Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. — М.: Атомиздат, 1969.)
Б18. *Clerk T., Pretsch E.*, Kernmagnetische Resonanzspectroscopie in der organischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaften, Frankfurt/Main, 1970.
Б19. *Chapman D., Magnus P. D.*, Introduction to Practical High Resolution NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1966.
Б20. *Dixon W. T.*, Theory and Interpretation of Magnetic Resonance Spectra, Plenum Press, London, 1971.
Б21. *Hecht H. G.*, Magnetic Resonance Spectroscopy, Wiley, New York, 1967.
Б22. *Joseph-Nathan P., Diaz E.*, Introduction a la Resonancia Magnetica Nuclear, Limusa-Wiley, Mexico, 1970.
Б23. *Lynden-Bell R. M., Harris R. K.*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Nelson, London, 1969.
Б24. *Mathieson D. W.* (Editor), Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Academic Press, London, 1967.
Б25. *McFarlane W., White R. F. M.*, Techniques of High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Butterworths, London, 1972.
Б26. *McLauchlan K. A.*, Magnetic Resonance, Clarendon Press, Oxford, 1972. (Имеется перевод: *Мак-Лечлан К. А.* Магнитный резонанс. — М.: Мир, 1976.)
Б27. *Roberts J. D.*, Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York, 1959. (Имеется перевод: *Робертс Дж.* Ядерный магнитный резонанс. — М.: ИЛ, 1961.)
Б28. *Schumacher R. T.*, Introduction to Magnetic Resonance W. A. Benjamin, New York, 1970.
Б29. *Zschunke A.*, Kernmagnetische Kernresonanzspectroscopie in der organischen Chemie, Akademie Verlag, Berlin, 1971. (Имеется перевод: *Жунке А.* Ядерный магнитный резонанс и его применение в органической химии. — М.: Мир, 1974.)

Монографии

Б30. *Abraham R. J.*, Analysis of High Resolution NMR Spectra, Elsevier, Amsterdam, 1971.
Б31. *Axenrod T., Webb G. A.* (Editors), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other than Protone, Wiley, New York, 1974.
Б32. *Bovey F. A.*, High Resolution NMR of Macromolecules, Academic Press, New York, 1961. (Имеется перевод: *Бови Ф.* ЯМР высокого разрешения в макромолекулах — М.: Мир, 1967.)

Б33. *Bloembergen N.* Nuclear Magnetic Relaxation. W. A. Benjamin, New York, 1961.
Б34. *Corio P. L.*, Structure of High-Resolution NMR Spectra, Academic Press, New York, 1966.
Б35. *Ebert I.*, *Seifert G.*, Kernresonanz im Festkorper, Geest und Porting, Leipzig, 1966.
Б36. *Emsley J. W.*, *Lindon J. C.*, NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents, Pergamon, Press, Oxford, 1975.
Б37. *Farrar T. C.*, *Becker E. D.*, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York, 1972. (Имеется перевод: *Фаррар Т.*, *Беккер Э.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. — М.: Мир, 1973.)
Б38. *Fluck E.*, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1963.
Б39. *Jackman L. M.*, *Cotton F. A.* (Editors), Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1975.
Б40. *LaMar G. N.*, *Horrocks W. D.*, *Holm R. H.* (Editors), NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York, 1973.
Б41. *Lepley A. R.*, *Closs G. L.*, Chemically Induced Magnetic Polarization, Wiley, New York, 1973.
Б42. *Leyden D. E.*, *Cox R. H.*, Analytical Applications of NMR, Wiley, New York, 1977.
Б43. *Memory J. D.*, Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw-Hill, New York, 1968.
Б44. *Mooney E. F.*, An Introduction to ^{19}F NMR Spectroscopy, Heyden-Sadtler, London, 1970.
Б45. *Müllen K.*, *Pregosin P. S.*, Fourier Transform NMR Techniques: A Practical Approach, Academic Press, London, 1976.
Б46. *Noggle J. H.*, *Schirmer R. E.*, The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press, New York, 1971.
Б47. *Poole C. P.*, *Farach H.*, Relaxation in Magnetic Resonance, Academic Press, 1971.
Б48. *Roberts J. D.*, An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splittings in Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Benjamin W. A., New York, 1961. (Имеется перевод: *Робертс Дж.* Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения. — М.: ИЛ, 1963.)
Б49. *Shaw D.*, Fourier Transform NMR Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 1976.
Б50. *Sievers R. E.*, Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents, Academic Press, London, 1973.
Б51. *Witanowski M.*, *Webb G. A.* (Editors), Nitrigen NMR, Plenum Press, London, 1973.
Б52. *Ziessow D.*, On-line Rechner in der Chemie, Grundlagen und Anwendungen in der Fourierspectroscopie, Walter de Gruytre, Berlin, 1973.

Монографии по спектроскопии ЯМР ^{13}C

Б53. *Abraham R. J.*, *Loftus P.*, Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy, Heyden, London, 1978.
Б54. *Breitmeier E.*, *Voelter W.* ^{13}C-NMR Spectroscopie (Monographs in Modern Chemistry, 5) Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974.
Б55. *Breitmaier E.*, *Bauer G.*, ^{13}C-NMR-Spectroscopie, Georg Thieme Verlag, Stutgart, 1977.
Б56. *Clerc J. T.*, *Pretsch E.*, *Sternhell S.*, ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1973.
Б57. *Levy G. C.*, *Nelson G. L.*, Carbon-13 NMR for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York, 1972. (Имеется перевод: *Леви Г.*, *Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975.)

Б58. *Stothers J. B.*, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.
Б59. *Wehrli F. W.*, *Wirthlin T.*, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra Heyden, London, 1976.

Монографии по применению ЯМР в биологии

Б60. *Casy A. F.*, NMR Spectroscopy in Medical and Biological Chemistry, Academic Press, London, 1971.
Б61. *Dwek R. A.*, Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry: Application tc Enzyme Systems, Clarendon Press, Oxford, 1973.
Б62. *Dwek R. A.*, *Campbell I. D.*, *Richards R. E.*, *Williams R. J. P.*, NMR in Biology, Academic Press, London, 1977.
Б63. *Wüthrich K.*, NMR in Biological Research: Peptides and Proteins, Elsevier, Amsterdam, 1976.
Б64. *Brugel W.*, Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution, D. Steinkopff, Darmstadt, 1967
Б65. *Bovey F. A.*, NMR Data Tables for Organic Compounds, Wiley, Interscience, New York, 1967.
Б66. *Breitmaier E.*, *Haas G.*, *Voelter W.*, Atlas of Carbon-13 NMR Data, Heyden, London, 1975.
Б67. Data Bank ^{13}C, Bruker-Physik, Karlsruhe, 1976.
Б68. *Herschenson H. M.*, NMR and ESR Spectra Index, Academic Press, New York, 1965.
Б69. *Howell M. G.*, *Kende A. S.*, *Webb J. S.*, Formula Index to NMR Literature Data, Plenum Press, New York, 1966, 2 vols.
Б70. Stadtler Standart NMR Spectra, Stadtler Research Lab., Philadelphia, 1967.
Б71. Varian High Resolution NMR Spectra Catalog, Varian Assoc., Palo Alto, 1963, 2 vols.

Сборник обзоров

Б72. *Waugh J. S.* (Editor), Advances in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, 1968 ff.
Б73. *Mooney E. F.* (Editor), Annual Reports on NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1968 ff.
Б74. *Emsley J. W.*, *Feeney J.*, *Sutcliffe L.* (Editors), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1966 ff.
Б75. *Levy G. C.* (Editor), Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, Wiley, New York, 1974 ff.
Б76. *Diehl P.*, *Fluck E.*, *Kosfeld R.* (Editors), NMR — Basic Principles and Progress (NMR-Grundlagen und Fortschritte), Springer Verlag, Berlin, 1969 ff.
Б77. *Harris R. K.*, *Abraham R. J.* (Editors), Nuclear Magnetic Resonance, Specialist Periodical Report, Chemical Society, London, 1972 ff.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ *

В приведенный ниже список литературы, являющийся дополнением к библиографии, включены книги, справочные издания и обзоры, опубликованные в последние годы. Кроме того, мы сочли целесообразным включить в этот

* Список дополнительной литературы составлен переводчиком Н. М. Сергеевым при участии канд. хим. наук Н. Д. Сергеевой.

список некоторые издания, вышедшие на русском языке, с тем чтобы облегчить советскому читателю поиск необходимой литературы.

Монографии и учебники

1. *Александров И. В.* Теория магнитной релаксации. — М.: Наука, 1975.
2. *Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск: Наука (СО), 1978.
3. *Ионин Б. И., Ершов Б. А.* Спектроскопия ЯМР в органической химии. — Л.: Химия, 1967.
4. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: МГУ, 1979.
5. *Лундин А. Г., Федин Э. И.* Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения. — Новосибирск: Наука (СО), 1980.
6. *Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А.* Молекулярный дизайн таутомерных систем. — Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 1977.
7. *Сергеев Н. М.* Спектроскопия ЯМР. — М.: МГУ, 1981.
8. *Уо Дж.* Новые методы ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1978.
9. *Хаберлен К., Меринг М.* ЯМР высокого разрешения в твердых телах. — М.: Мир, 1980.
10. Ядерный магнитный резонанс (учебное пособие). Под ред. П. М. Бородина. — Л.: ЛГУ, 1982.
11. *Ault A., Dudek G. O.*, Protonen-Kernresonaz-Spektroskopie, UTR-Taschenbuch 842, D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1978.
12. *Bates R. B., Beavers W. A.*, Carbon-13 NMR Spectral Problems, The Human Press, Crescent Manor, 1981.
13. *Becker E. D.*, High Resolution NMR, Academic Press, New York, 1980.
14. *Brevard C., Granger P.*, Handbook of High Resolution NMR Multinuclear, John Wiley & Sons, New York, 1981.
15. *Ernst L.*, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, UTB-Taschenbuch 1061, D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1980.
16. *Fuchs P. L., Bunnell C. A.*, Carbon-13 NMR, Based Organic Spectral Problems, John Wiley, & Sons, New York, 1979.
17. *Fukushima E., Roeder S. B. W.*, Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach, Addison-Wiley, London, 1981.
18. *Jardetzky O., Roberts G. C. K.*, NMR in Molecular Biology, Academic Press, New York, 1981.
19. *Kaplan J. I., Fraenkel G.*, NMR of Chemically Exchanging Systems, Academic Press, New York, 1980.
20. *Kasler F.*, Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1973.
21. *Kleinpeter E., Borsdorf R.*, ^{13}C-NMR-Spectroskopie in der organichen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
22. *Levy G. C., Lichter R. L., Nelson G. L.* Carbon-13 NMR for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York, 1982.
23. *Levy G. C., Lichter R. L.*, Nitrogen-15 NMR-Spectroscopy, Wiley, New York, 1979.
24. *Leyden D. E., Cox R. H.* Analytical Application of NMR, Wiley, New York, 1977.
25. *Martin M. L., Delpuech J.-J., Martin G. J.*, Practical NMR Spectroscopy, Heyden, London, 1980.
26. *Michel D.*, Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
27. NMP Imaging in Medicine, Eds. L. Kaufman, L. E. Crooks, A. R. Margiles, Igaku-Shoin, New York, 1981.
28. NMR and Periodic Table, Eds. R. K. Harris, B. E. Mann, Academic Press, New York, 1979.
29. *Sandström J.*, Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, London, 1982.

Справочные издания

30. *Самитов Ю. Ю.* Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. — Казань: Казанский университет, 1978.
31. *Ault A., Ault M. R.* A Handy and Systematic Catalog of NMR Spectra (^1H, ^{13}C), University Science Books, Mill Valley, California, 1980.
32. *Breimeier E., Haus G., Voelter W.* Atlas of Carbon-13 NMR Data, Heyden, London, 1973.
33. *Bremser W., Ernst L., Franke B., Gehards R., Hardt A.* Carbon-13 NMR Spectral Data, Varlag Chemie, Weinheim, 1981.
34. *Bremser W., Franke B., Wagner H.* Chemical Shift Ranges in ^{13}C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
35. *Brügel W.*, Handbook of NMR Spectral Parameters., Heyden, London, 1979.
36. *Carbon*-13 NMR Spectral Data. A «Living» COM-microfiche Collection of Reference Material, Verlag Chemie, 1981, 30000 Spectra of 23450 Compounds.
37. *Chamberlain N. F.*, The Practice of NMR Spectroscopy, Plenum Press, New York, London, 1974.
38. ^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds, Eds. B. E. Mann, B. F. Taylor, Academic Press, New York, 1981.
39. *Johnson L. F., Jankowski W. C.*, Carbon-13 NMR Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1972.
40. *Pouchert C. J., Campbell J. R.*, The Aldrich Library of NMR Spectra, vol. 1-11, Aldrich Chemical Comp., Milwaukee, 1974.
41. *Pretch E., Seibl J., Simon W., Clerk Th.*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spectroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
42. Sadtler Standard Spectra, Philadelphia, 1973, Vol. 1—34, Vol. 35: Chemical Classiffication, Vol. 36—38: Chemical Shift Index.
43. *Simons W. W.*, The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra, Sadtler Philadelphia, 1978, 1254.
44. *Wiberg K. B., Nist B. J.*, The Interpretation of NMR Spectra, Benjamin, New York, 1962.

Обзоры

45. *Самитов Ю. Ю.* Применение спектроскопии ЯМР для изучения пространственной структуры гидрированных гетероциклов, ХГС, № 12, 1587—1610 (1978).
46. *Сергеев Н. М., Субботин О. А.* Исследование замещенных циклогексанов с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C. — Усп. химии, 1978, т. 47, с. 477—507.
47. *Ales R. A., Stevens A. N., Griffiths J. R.*, NMR Studies of Metabolites in Living Tissue. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Stucliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 15, Part 1/2, 1982.
48. *Anet F. A. L.*, Variable Temperature ^{13}C NMR. In: Topics in ^{13}C NMR Spectroscopy, Ed. G. Levy, Vol. 3, 1979.
49. *Barfield M., Johnston M. D.*, Solvent Dependence of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants, Chem. Rev., **73**, 53—73 (1973).
50. *Barfield M., Spear R. J., Sternhell S.*, Allylic Interproton Spin-Spin Coupling, Chem. Rev., **76**, 593—624 (1976).
51. *Batiz-Hernandez H., Bernheim R. A.*, The Isotope Shift. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliff, Pergamon Press, Oxford, vol. 3, 1967, p. 63—86.
52. *Bodenhausen G.*, Multiple-Quantum NMR. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 14, part 4, 1980, p. 137—173.
53. *Booth H.*, Application of ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to the Conformational Analysis of Cyclic Compounds. In: Progress in NMR

Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 5, p. 149—481.
54. *Bystrov V. F.*, Spin-Spin Coupling and Conformational States of Peptides. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 11, Part 2, 1976, p. 41—87.
55. *Cockerill A. F., Davies G., Harden R. C., Rackham D. M.* Lantanide Shift Reagents for Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Chem. Rev., **73**, 553—588 (1973).
56. *Crabb T. A.*, Nuclear Magnetic Resonance of Alkaloids. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. G Webb, Academic Press, New York, Vol. 8, 1978, p. 2—198.
57. *Davies P. B.*, Conformations of Nucleosides and Nucleotides. In: Progress in NMP Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 12, Part 3, 1978, p. 135—225.
58. *Davis J. C., Deb K. K.*, Analysis of Hydrogen Bond and Related Equilibria by means NMR. In: Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York, Vol. 4, 1970, p. 201—270.
59. *Diehl P., Harris R. K., Jones R. G.*, Sub-Spectral Analysis. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3, 1967, p. 1—62.
60. *Ditchfield R., Ellis P. E.*, Theory of ^{13}C Chemical Shifts. In: Topics in ^{13}C NMR Spectroscopy, Ed. Levy G., Wiley Intersci., New York, Vol. 1, 1973, p. 1—46.
61. *Eliel E. L., Pietrusiewicz K. M.*, ^{13}C NMR of Nonaromatic Heterocyclic Compounds. In: Topics in ^{13}C NMR Spectroscopy, Ed. G. Levy, Wiley Interscience, New York, Vol. 3, 1979, p. 172—283.
62. *Ellett J. D.* Multinuclear NMR Spectrometers. In: Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York, Vol. 5, 1971, p. 117—176.
63. *Elvidge J. A., Jones J. R., Chambers V. M. A., Evans E. A.*, Tritium NMR Spectroscopy. In. Isotopes in Organic Chemistry, Eds. Bungel E., Lee G. C., Amsterdam, Elsevier, Vol. 4, 1978, p. 1—50.
64. *Emsley J. W.*, Fluorine Copuling Constants. In: Progress NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 10, Part 3/4, 1976.
65. *Ernst R. R.*, Sensitivity Enhancement in Magnetic Resonance. In: Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York, Vol. 2, 1966, p. 1—136.
66. *Ewing D. F.*, Two Bond Coupling between Protons and Carbon-13. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. E. F. Mooney, Academic Press, New York, Vol. 64, 1976, p. 389—437.
67. *Foster R., Fyfe G. A.*, Nuclear Magnetic Resonance of Organic Charge-Transfer Complexes. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 1969, p. 1—90.
68. *Flygare W. H.*, Magnetic Interaction in Molecules and an Analysis of Molecular Electronic Charge Distribution from Magnetic Parameters. Chem. Rev., **74**, 653—689 (1974).
69. *Freeman R., Morris G. A.*, Two-Dimensional Fourier Transformation in NMR. In: Bulletin of Magnetic Resonance, Ed. J. Howard Bradbury, The Franklin Institute Press, Philadelphia, Vol. 1, 1979, p. 5—27.
70. *Goldstein J. H., Watts V S., Rattet L. S.* ^{13}C, H. Sattelite NMR Spectra. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 8, 1972, p. 103—163.
71. *Gordon R. E., Hanley P. E., Shaw D.*, Topical Magnetic Resonance. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 15, Part 1/2, 1982, p. 1—47.
72. *Gray W. A. B*, Computer Assisted Analysis of Carbon-13 NMR Spectral Data. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney,

L. H., Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 15, Part 3, 1982, p. 201—230.

73. *Haigh C. W., Mallion R. B.*, Ring Current Theories in Nuclear Magnetic Resonance. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 13, Part 4, 1979, p. 303—344.
74. *Ham N., Mole T.*, The Application of NMR Organometallic Exchange Reactions. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 1969, p. 91—192.
75. *Hansen P. E.*, Carbon-Hydrogen Spin-Spin Coupling Constants. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 14, part 4, 1981, p. 178—295.
76. *Hansen P. E.*, Long Range ^{13}C-^{13}C Coupling Constants. A. Review, Org. Magn. Res., **11**, 215—233 (1978).
77. *Hinton J., Amis E. S.*, NMR Studies of Ions in Pure and Mixed Solvents, Chem. Rev., **67**, 367—425 (1967).
78. *Hoffman R. A.*, Line Shape in High-Resolution NMR, Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. Waugh, Academic Press, New York, Vol. 4, 1970, p. 87—200.
79. *Howarth O. W.*, Carbon-13 NMR of Peptides, and Proteins. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 12, 1978, p. 1—40.
80. *Inagaki F., Miyazawa T.*, Analysis of Molecular Conformations and Conformational Equilibria with the Lanthanide Probe Method, in: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 5, 1970, p. 1—32.
81. *Kowalewski V. J.*, The INDOR Technique in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, in: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 14, Part 3, 1980, p. 1—32.
82. *Lacobs R. E., Oldfield E.*, NMR of Membranes. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 14, Part 3, 1980, p. 113—136.
83. *Laszlo P.*, Fast Kinetics Studied by NMR. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 14, Part 4, 1979, p. 257—270.
84. *Lincoln S. F.*, Kinetic Applications of NMR Spectroscopy. In: Progress in Reaction Kinetics, Eds. K. R. Jennings, R. B. Gundall, Pergamon Press, Oxford, Vol. 9, 1977, p. 1—99.
85. *Lindman B., Forsen S.*, Chlorine, Bromine and Iodine NMR. In: NMR — Basic Principles and Progress. Grundlagen und Fortschritte, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Vol. 12, 1976.
86. *Lindon J. C., Ferrige A. G.*, Digitization and Data Processing in Fourier Transform NMR. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeny, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 14, Part I, 1980, p. 27—66.
87. *Mansfield P., Morris P. G.*, NMR Imaging in Biomedicine. In: Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York, 1982, 345 pp.
88. *Mantsch H. H., Saito Hazime, Smith I. C. P.*, Deuterium Magnetic Resonance Applications in Chemistry, Physics and Biology, in: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. M. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 11, Part 4, 1977, p. 212—266.
89. *Marchand A. P.*, Stereochemical Application of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems, in: Methods in Stereochemical Analysis, Verlag Chemie, Vol. 1, 1982, 244 pp.
90. *Marshall J. L.*, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis. In: Methods in Stereochemical Analysis, Verlag Chemie, Vol. 2, 1983, 250 pp.

91. *Martin C. J., Martin M.-L.*, The Stereochemistry of Double Bond, in: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol 8, 1972, p. 165—259.
92. *Martin G., Martin M. L., Goueshard J.-P.*, ^{15}-N-NMR Spectroscopy: In: Basic Principles and Progress, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, Vol. 18, 1981, 382 pp.
93. *Noth H., Wrackmeyer H.*, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in: Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritte, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Vol. 15, 1978, 370 pp.
94. *O'Relly D.*, The Chemical Shift Calculations: In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, 1967, p. 1—63.
95. *Orrell K. G.*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Paramagnetic Species. In. Annual Reports on NMP Spectroscopy, Ed. G. Webb, Academic Press, New York, Vol. 9, 1979, p. 1—124.
96. *Petrosyan V. S.*, NMP Spectra and Structures of Organotin Compounds. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 11, Part 2, 1977, p. 115—148.
97. *Pregosin P. S., Kunz P. W.*, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in: Basic Principles and Progress, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, Vol. 16, 1979.
98. *Rattle H. W. E.*, NMR of Amino-Acids, Peptides, Proteins: In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. G. A. Webb, Academic Press, New York, London, Vol. 1A, 1981.
99. *Redfield A. G.*, The Theory of Relaxation Processes, in: Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. S. Waugh, Academic Press, New York, Vol. 1, 1966.
100. *Richard C., Granger P.*, Chemically Induced Dynamic Nuclear and Electron Polarisation — CINDP and CIDEP, in: NMR — Basic Principles and Progress. Grundlagen und Fortschritte, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 8, 1974, 127 pp.
101. *Rowe J. J., Hinton J., Rone K. L.*, NMR Studies on the Biochemistry of Biopolimers, Chem. Rev., **70**, 1—57 (1970).
102. *Rummens F. H. A.*, Van der Waals Forces and Shielding Effects, in: NMR — Basic Principles and Progress. Grundlagen und Fortschritte, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Vol. 10, 1975.
103. *Sergeyev N. M.*, Nuclear Magnetic Spectroscopy of Cyclopentadienyl Compounds, in: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 9, 1975, p. 71—144.
104. *Siddal T., Stewart W. E.*, Magnetic Non-Equivalence related to Symmetry Considerations and Restricted Molecular Motion, in: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 5, 1970, p. 33—147.
105. *Smith P. J., Tupĉiauskas A. P.*, Chemical Shifts of ^{119}Sn Nuclei in Organotin Compounds, in: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. Webb G., Academic Press, New York, Vol. 8, 1978, p. 291—370.
106. *Smith W. B.*, Carbon-13 NMR Spectroscopy of Steroids. In: Annual Reparts on NMR Spectroscopy, Eds. Webb G., Academic Press, New York, Vol. 8, 1978, p. 199—226.
107. *Steigel A., Speiss H. W.*, Dynamic NMR Spectroscopy. In: NMR — Basic Principles and Progress. Grundlagen und Fortschritte, Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Vol. 15, 1978.
108. *Stothers J. B.*, ^{13}C NMR of Steroids, Org. Magn. Res., **10**, 439—464 (1977).
109. *Szymanski S., Witanowski H., Gryff-Keller A.*, Problems in Theory and Analysis of Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectra. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. Webb G., Academic Press, New York, Vol. 8, 1978, p. 227—289.
110. *Vold R. L., Vold R. R.*, Nuclear Magnetic Relaxation in Coupled Spin Systems. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney,

L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 12, Part 2, 1978, p. 79—133.

111. *Wasylishen R. E.*, Spin-Spin Coupling between Carbon-13 and First Row Nuclei. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. E. F. Mooney, Academic Press, New York, Vol. 7, 1977, p. 246—292.

112. *Wehrli F. W.*, Nuclear Magnetic Resonance of the Less Common Quadrupolar Nuclei. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. Webb G., Academic Press, New York, Vol. 9, 1979, p. 125—219.

113. *Werbelow L. G., Grant D. M.*, Intermolecular Dipolar Relaxation. In: Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. C. Waugh. Academic Press, New York, Vol. 9, 1977, p. 189—299.

114. *Williams E. A., Cargioli J. D.*, Silicon-29 NMR Spectroscopy. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. Webb G., Academic Press, New York, Vol. 9, 1979, p. 221—318.

115. *Wilson N. K., Stothers J. B.*, Stereochemical Aspects of ^{13}C NMR Spectroscopy. In: Topics in Stereochemistry, Eds. E. L. Eliel, N. L. Allinger, Wiley Interscience, New York, Vol. 8, 1974, p. 1—158.

116. *Witanowski M., Stefaniak L., Webb G. A*, Nitrogen NMR Spectroscopy. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy, Ed. E. F. Mooney, Academic Press, New York, Vol. 7, 1977, p. 118—245.

117. *Wrackmeier B.*, Carbon-13 NMP Spectroscopy of Boron Compounds. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 12, Part 4, 1979, p. 227—259.

118. *Wray V.*, Carbon-Carbon Coupling Constants: A Compilation of Data and Practical Guide. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 13, Part, 3, 1979, p. 177—256.

119. *Young R. N.*, NMR Spectroscopy of Carbanions and Carbocations. In: Progress in NMR Spectroscopy. Eds. J. F. Emsley, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 12, Part 4, 1979, p. 261—286.

120. *Zurcher R. F.*, The Cause and Calculation of Proton Chemical Shifts in Non-conjugated Organic Compounds. In: Progress in NMR Spectroscopy, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, 1967, p. 205—257.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адамантанол-2 356
Азепин, N-карбоэтокси-, железотрикарбонил 288
Азиридин 271, 421
— 1-этил- 271
Азот-14, влияние на форму линий ЯМР 297 и сл.
— квадрупольный момент 26, 237
Азулен 96, 125, 418
Акрилонитрил, спектр 60 МГц 214
— спектр 220 МГц 302
Акролеин 39
Активации энергия 259
— энтропия 259
Алифатические соединения, данные ЯМР ^{13}C 404
Алкильные группы 50
Аллен, тетраметилжелезотетракарбонил 288
Аллилмагния бромид 84 и сл., 287
Аллильный катион 84 и сл.
Аллильное спин-спиновое взаимодействие 133
Альдегид α,β-ненасыщенный 91
Альдегидный протон 38, 39, 91, 417
Аминогруппы протон 39
Амины 270
— циклические 271
Аммоний 53, 298
Ампула для образца 65
Анализ спектров 142
— — компьютерный 183
— — программа NMRIT/NMREN 203
— — — LAOCOON 203
Аналитический аспект применения ЯМР 36
Аналого-цифровой преобразователь 334
Андростанон-3, 4,4-диметил-5α- 68
Анизол, 4-бром- 196
Анизотропия магнитная 86 и сл.
— в циклопропане 101, 102
Анилин, N-метил-3,4,6-тринитро- 267
Анилиниевый ион, триметил- 84
Анион-радикалы, спектры ЯМР 353
Аннулены 96
[10]-Аннулены 96
— 2-бензилокси-1,6-метано- 220
— 2,5-дибром-1,6-метано- 168
— 2,7-дибром-1,6-метано- 220
— 2-изопропил-1,6-оксидо- 220
— 1,6-метано- 96, 100, 422
— 1,6-метано-, хромтрикарбонил 310
[14]-Аннулен 96, 98
— 1,6; 8,13-*анти-бис*-метано- 99, 100, 101, 285
[16]-Аннулен 279
[18]-Аннулен 96, 278
— динамическое поведение 278, 318
Антрацен 95, 418
Ароматические ионы 83
— соединения, данные ^{13}C 435, 436
— — константы спин-спинового взаимодействия $^{1}H,^{1}H$ 419
— — ^{19}F-спектроскопия 376 и сл., 382, 383
— — ^{1}H-химические сдвиги 418
— протоны 418
Аррениуса уравнение 259
Асимметрический центр 215
Аспарагин 186
Атропные молекулы 99
Ацетальдегид 70, 71
— дибензилацеталь 168
— диэтилацеталь 219
Ацетилен 38, 40, 89, 136
Ацетофенон, 2-гидрокси- 317

Базисные функции 164
Бензальдегид 135, 417
Бензилацетат 32, 34, 36
Бензиллитий 85
Бензилмалоновый эфир 171
Бензол 40, 93, 413
— 4-бром-1-метокси- 196
— гексаметил- 290

— дизамещенный 209
— 1,3-диметил-, T_1 ядер ^{13}C 389
— 1,2-дихлор- 71, 214
— кольцевого тока эффект 93 и сл.
— комплекс с хлороформом 105
— монозамещенный 84, 112, 419
— нитро- 103, 419
— *пара*-дизамещенный 196
— частично ориентированный, спектр 363
— спин-спиновое взаимодействие 419
— 1,2,3-трихлор- 58, 171
— 1,2,4-трихлор- 177
— 1,2,3-триокси- 172
— этил, спектр ^{13}C-ЯМР-ФП 250
Бензолоксид 253, 283
Бензолониевый ион, гептаметил- 290
Бензтриазол, 2-метил- 195
Бензоциклобутен, 3,6-дигидро- 215
Бицикло[2,1,1]гексан 132
Бицикло[2,2,1]гептен 90
Бицикло[2,2,1]гептильный катион 291
Бицикло[1,1,1]пентан 74
Блоха уравнение 233, 427
— — и химический обмен 256
— — модифицированное для химического обмена 429
Блоха — Зигерта сдвиг 310
Боковые полосы 33, 72
— — модуляция 72
— — от вращения 69
Больцмана закон 22
Бора условие частот 19
Бульвален 282
Бутадиен-1,3 90, 422
трет-Бутильная группа, заторможенное вращение 55, 270

Вагнера-Мейервейна перегруппировка 292
Валентная изомеризация 280
— таутомерия 280
Валентный угол 121
Ван-дер-Ваальса эффект 103, 406
— влияние на ЯМР ^{19}F 377
Ванны форма 274, 277
Вариационная теорема 154
Вариационный метод 153
Вигли 71
Винилацетат 331
Виртуальное взаимодействие 186
Вицинальные константы 121 и сл.
Виттига перегруппировка простых эфиров 351
Внешней стабилизации система 234
Водородная связь мостиковая 105
— — внутримолекулярная 106
— — межмолекулярная 106
Волновые функции 19, 146, 148
— антисимметричные 158
— симметричные 158
Волны длина 24
Восприимчивость магнитная 66
— поправка 66, 304
Вращательная изомеризация 26 и сл., 380
Вращающаяся система координат 229
Вращение внутреннее 266
— — барьеры 266
— боковые линии 69
Время жизни 255
Высокого разрешения спектры ЯМР 23

Галактоза, β-метокси- 88
Галогеноводороды 80
Гамильтона оператор 144, 145, 146
— — в полярных координатах 423
Гамильтониана матрица 164, 165
Гаммета константа и ^{19}F-ЯМР 377
Гексаметилгексатриен 90
Геминальная константа спин-спинового взаимодействия 115 и сл.
Генератор 22
Гетероядерная система стабилизации 235
Гетероядерный двойной резонанс 326
Гиромагнитное отношение 17

Данных накопление 336
Дальние константы 115, 130, 133 и сл.
— — в насыщенных системах 132 и сл.
— — — ненасыщенных системах 133 и сл.
— W-правило 132
Двойной резонанс 304 и сл.
— — в твердых телах 356
— — изучение кинетики 316
— — метод 304
— — полный 304, *см. также* Развязка спиновая
— — $^1H\{^2D\}$ 327 и сл.
— — $^1H\{^{19}F\}$ 326
— — $^1H\{^{14}N\}$ 326
— — гетероядерный 326
— — с внерезонансным облучением 332
— — — импульсным облучением 333
— — — шумовой модуляцией 330
— — широкополосный 329
— — селективный 311 и сл.
— — таблица 332 и сл.

Двугранный угол 122
Двухспиновая система 150, 151
Дейтрон 26, 51, 64
Дельта-(δ)-значение 34
— *определение* 34
— шкала, ^{19}F 373
— — ^1H 34
— — ^{13}C 431
Детектор фазовый 72
Диагональная матрица 166
Диагональный элемент 167
Диазин 272
Диазиридин 273
Диамагнетизм 41
Диастереомеры, сольватация 216
Диастереотопное окружение 219
Дибензилметиламин 270 и сл.
Дибензоилпероксид, разложение термическое 344 и сл.
3,3-Диметилбутилмагнийхлорид 287
Диметилкадмий 297
Диметилформамид, заторможенное вращение 252, 263
— ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО) 318 и сл.
Динамическая ядерная поляризация 320
— — — химически индуцированная (ХИДПЯ) 344
Динамические процессы 265
Динамический диапазон ЯМР-ФП 336
1,3-Диоксан, 4-фенил- 127
Диполей магнитное взаимодействие 23
Диполь-дипольное спин-спиновое взаимодействие 137, 361
Диполь магнитный 18
— электрический 103
Дипольное взаимодействие 23, 137
Дисперсии сигнал 233

Европий, комплексы 356 и сл.
Енольная форма 295

Задержки время 339
Заместители, влияние на константы ССВ в бензоле 419
— — — ^2J(H,H) 116
— — — ^3J(H,H) 126
— константы в алифатических соединениях 110, 111
— — — олефиновых системах 113
— — — производных бензола 112
— — для ^{13}C-ЯМР 406
Заполнение нулями 343
Заряда *плотность* 80, 398
Заторможенное вращение 261
«Зигзага» правило 132

Идентичности реакции 280
Излучение электромагнитное 24
Изомеры 210
Изопропильный катион, спектроскопия ИНДОР-^{13}C 323 и сл.
Изотактические триады 221 и сл.
Изохронность 54
Импульс 90°-ный 242
Импульсная развязка 333
— спектроскопия ЯМР-ФП 241, 245, *см. также* Фурье-спектроскопия
— — — временное представление 248
— — — время повторения 246
— — — ВЧ-импульс 241
— — — в твердых телах 364
— — — длительность импульса 242
— — — измерение T_1 242
— — — импульс 245
— — — импульсное возбуждение 247
— — — инверсии — восстановления метод 243
— — — многоканальный спектрометр 245
— — — последовательность WAHUHA 365
— — — — Карра — Перселла 245
— — — спад свободной индукции 241
— — — спин-решеточной релаксации время 235
— — — спин-эха эксперимент 244
— — — стационарная генерация 247
— — — угол поворота 241
— — — толуола спектр 243
— — фурье-преобразование 249
— — — ширина импульса 242, 247
Инверсии барьер 270 и сл.
Инверсия 270 и сл.
Индуктивный эффект 80
Индукционный спектрометр 234
Интегрирование 11, 12, 35
— в ЯМР ^{13}C 390
Интенсивность сигнала 35, 236
— относительная 36, 157
— усиление за счет эффекта *Оверхаузера* 321
Интроскопия ЯМР 367
Ионность C—F-связи 375
— C—X-связи 81

Калибровка 33, 72

Карбанионы 85
— инверсия 287
Карбониевые ионы 85
— — ^{13}C-спектры 328, 402
Карбонильные группы, ^{13}C-спектры 396, 432
Карплуса — Конроя кривая 122
Карра — Перселла импульсная последовательность 245
Катион изопропильный, спектр 328
Квадратурное детектирование 340
Квадрупольная релаксация 237
Квадрупольный момент 26
— — ^{14}N 297 и сл.
Квантование, условия 17
Квантовая механика 143
Квантовые числа хорошие 175
— — магнитные 18
— — спиновые 17
Кето-енольное равновесие 295
Кетоны α,β-ненасыщенные 91
Кислый протон 39
Коалесценция 257
Классификация спиновых систем 142
l-Кокаин 216
Кольца инверсия 274
— размер, влияние на $^{1}J(^{13}C,^{1}H)$ 410
Кольцевой ток 93 и сл.
— — в аннуленах 96 и сл.
— — — бензолах 93
— — — конденсированных ароматических системах 95
— — — циклопропане 101 и сл.
— — — ЯМР ^{13}C 403
— — диамагнитный 93
— — парамагнитный 98
— — сила 100
Комбинационная линия 164
Коммутирующие операторы 423
Компьютеры 74, 334
Компьютерный анализ 202
Контактный сдвиг 352 и сл.
Конформационная зависимость константы спин-спинового взаимодействия аллильной 133 и сл.
— — — — — вицинальной 122, 127
— — — — — геминальной 117
— — — — — гомоаллильной 134
Коупа перегруппировка 280
Кресла форма 274
Кросс-поляризация 367
транс-Кротоновой кислоты этиловый эфир 307
Крыш эффект 58, 161
м-Ксилол, T_1 ядер ^{13}C 389

Лантанидов комплексы 358
Лапласа оператор 145
Лармора частота 19
— — эффективная 180
Ларморова прецессия 228
Ленца закон 30
Линейная комбинация 153
Линии интенсивность 35, *см. также* Интенсивность
— форма 240
— — влияние ядер ^{14}N 297
— — лоренцева 240
— — расчет 256
— — ширина 240

Магическая кислота 63
Магический угол 24, 365
Магнит сверхпроводящий 301
Магнитная анизотропия 86 и сл.
— индукция 66
— поляризация 45
— эквивалентность 54
Магнитное экранирование 30
Магнитные квантовые числа 17
Мак-Коннела уравнение 87
Малеиновый ангидрид 91
Матричный элемент 165
Металлкарбонильные комплексы 107, 420
Металлоорганические соединения 81, 85, 286 и сл.
Метан, галогенопроизводные 80
— дифтор- 56
— дихлор- 40
Метанол 254
Метилбензиловый эфир 37
Метиленовые протоны 416
Метильные производные 80, 81
— протоны 416
Метод эффективных ларморовых частот 180
Механизм дальнего спин-спинового взаимодействия 132 и сл.
М-механизм 133
Миллионная доля (м. д.) 32
Модуляция, боковые полосы 33, 73
Молекулярная симметрия 208
Момент магнитный 17
Морфолин 197
Мультиплет 49
Мультиплетность 49
Мультиплетный эффект 347
Муравьиной кислоты этиловый эфир 44

Найквиста теорема 336

Накопитель сигналов 75
Намагниченность поперечная 231
Населенность 22
— избыток 22
Нафталин 95, 124, 327, 418, 422
— дибром- 212
— 1-н-пропил- 353
— 1-этиламино- 215
Неальтернантные углеводороды 96
— спектры ^{1}H 96
— — ^{13}C 401
Недиагональные элементы 165
Нематическая фаза 360
Неэквивалентность 54
Норборнен 90
Норборнильный катион 291
Норкарадиен 282
Нормировочный множитель 146
Нортрициклен 292

Обманчиво простые спектры 57, 163
Обменные процессы 252 и сл., 265 и сл.
— — внутримолекулярные 265 и сл.
— — межмолекулярные 284 и сл.
Образец, приготовление 63
Объемная восприимчивость 66
Оверхаузера эффект 318
— — ядерный 321
— — обобщенный 323
Оксепин 283
— 2-метил- 253
Оксиран 416, 421
— фенил- 177
Олефиновые протоны 417
Оператор 145
— F_z 165, 424
— коммутирующий 158, 423
Оптическая чистота 216
Орбитальный магнитный момент 105
Остаточное расщепление 331
Отбора правила 47, 152

Парамагнетизм 31, 98
Парамагнитные соединения 352
Паратропия 99
Паскаля треугольник 49
Первого порядка правила 49, 54
— — приближение 162
— — реакция 263
Переменные температуры 76
Перехода вероятность 157
Пиген, *транс*-15,16-диметил-15,16-дигидро- 96, 98
Пиридин 418, 422
— 2,6-диметил- 171
— спектр ^{13}C 386
— спин-спиновое взаимодействие 129
— 2-хлор-3-амино- 179
— эффект поля 103
Пирогаллол 172
Пиррол, развязка от ^{14}N 327
Поворота угол 241
Поглощения сигнал 233, 240
Поле — частота, соотношения, стабилизация 233
Полиацетилен 136
Полимеры 221
Поля вектор вращающийся 231
— градиенты 70
— развертка 25
— эффект диполярный 103
— — электрический 103
Полярные координаты 423
Правила первого порядка 49, 54
Преобразования матрица 167
Х-Приближение 177
Природные соединения, спектры ^{13}C 388
— — спектры ^{1}H 212
«Проб и ошибок» метод 202
Пробная функция 153, 154
Программа 202
Пропин 40, 89
Протонный обмен 254, 294
Псевдовращение 274
Псевдоконтактный сдвиг 355 и сл

Равновесная намагниченность 233
Радиочастота 20, 24
Развязка спиновая 304 и сл., *см. также* Двойной резонанс полный
Разрешение 70, 71
Растворители 64, 433
— оптически-активные 215
— таблица 64
— частично дейтерированные 64
Расщепление 48
— первого порядка 49
Реакции первого порядка 263
Реакций кинетика 258
Регрессивный переход 312
Резонанса условия 19
— частоты ^{13}C 431 и сл.
— — ^{19}F 373
— — ^{1}H 40, 416 и сл.
Резонансный сигнал 10, 22, 240
Релаксации время 235 и сл.
— измерение 242 и сл.
— механизмы 235 и сл.
Релаксация 235
— поперечная 238
— продольная 235

— спин-решеточная 235
— спин-спиновая 238
— ^{13}C 410

Салициловый альдегид 106, 317
Сателлиты 255
Сверхпроводящие соленоиды 301
Свободная энергия 258
Связи длина 121, 124
— порядок 125
Сдвиговые реагенты 355
Сегментальное движение 412
Секулярное уравнение 154
Секулярный детерминант 155
СИ (Международная система единиц) 432
Сигнал/шум, отношение 74
Симметрия 158
Синглетное состояние 159
Синдиотактические триады 222
Система спиновая A_2 153
— — — диаграмма энергетических уровней 156
— — — ориентированная 361
— — — относительные интенсивности 157
— — AA'BB' 200, 201
— — — прямой анализ 202
— — — спин-тиклинг (локальный двойной резонанс) 311
— — AA'XX' 188
— — — диаграмма энергетических уровней 190
— — — матрица гамильтониана 190
— — — обманчиво простая 199
— — — подспектры 191, 192
— — — прямой анализ 192
— — — собственные значения 192
— — — спин-тиклинг (локальный двойной резонанс) 312
— — — функции симметрии 190
— — — энергии переходов 194
— — AB 159
— — — без спин-спинового взаимодействия 149
— — — геометрическое решение 170
— — — диаграмма энергетических уровней 152, 311
— — — обманчиво простая 163
— — — прямой анализ 168
— — — собственные функции 162
— — — спин-поляризованная 348
— — — спин-тиклинг (локальный двойной резонанс) 312
— — A_2B (также AB_2) 171
— — — базисные функции 172, 177
— — — диаграмма энергетических уровней 173
— — — матрица гамильтониана 176
— — — неприводимое представление 175
— — — собственные функции 172, 177
— — — спин-частоты 176
— — — таблицы частот 426
— — AB_n 176
— — ABC 187
— — ABX 176
— — — диаграмма энергетических уровней 178
— — — мультипликативные функции 178
— — — обманчиво простая 184
— — — подспектры 178
— — — X-приближение 177
— — — X-часть 181
— — ABX_2 179
— — ABX_3 180
— — AMX 49, 51, 224, 302
— — — определение относительных знаков 312 и сл.
— — — ИНДОР-спектр 323 и сл.
— — — спин-тиклинг (локальный двойной резонанс) 311 и сл.
— — AX 46, 150
— — — двойной резонанс 304 и сл.
Скалярное взаимодействие 45, *см. также* Спин-спиновое взаимодействие
Соломона схема 319, 321
— уравнение 321
Сольватационные диастереомеры 216
— эффекты для констант связи 68
— — — химических сдвигов 109
Соседних групп эффект 31
Собственная функция 144, 147
Собственное значение 167
— состояние 10, 17, 144
Собственный вектор 164
Спектров накопление 75
— типы 143, 208
Спектрометр ЯМР 23, 234, 241
— — настройка 69
Спектроскопия ^{13}C 412
— — алкенов 434
— — алкинов 435
— — алифатических соединений 404, 431
— — альтернантных π-систем 401
— — ароматических ионов 399
— — — соединений 401, 435
— — бензоциклоалкенов 435
— — ван-дер-ваальсов эффект 404
— — вицинальное спин-спиновое взаимодействие $^{13}C—^1H$ 410
— — внерезонансная развязка 330, 388, 390

— — — — с изменяемым смещением по частоте 392
— — геминальное спин-спиновое взаимодействие 410
— — гетероциклов 437
— — дельта-шкала 396, 431
— — диамагнитного экранирования вклад 397
— — динамические эффекты 388
— — дипольный механизм релаксации 411
— — зависимость от pH 394, 402
— — — — *s*-характера 407
— — — $^1J(^{13}C — ^1H)$ от размера цикла 410
— — R_1^{DD} от расстояния 412
— — заместителей постоянные 405, 406
— — — эффекты в алканах 405
— — влияние плотности заряда 399
— — — изменения плотности π-заряда 400
— — карбониевых ионов 402
— — карбонильных групп 396, 432
— — константы спин-спинового взаимодействия 407
— — — $^{13}C,^{13}C$ 408
— — — $^{13}C,^1H$ 408
— — — ^{13}C,X 390
— — изотопные эффекты 395
— — изучение перегруппировки 403
— — интегрирование 391
— — интенсивности 390
— — кольцевого тока эффект 404
— — корреляции время 411
— — корреляция с данными ^1H и ^{19}F 400
— — метилциклогексана 405
— — ^{12}C-метка 390
— — ^{13}C-метка 390
— — ^2H-метка 395
— — межорбитальный угол 410
— — накопление спектров 390
— — ненасыщенных систем 400
— — отнесение 392
— — отнесения методы 392
— — парамагнитный вклад в экранирование 397
— — пиридина 386
— — полимеров 388
— — природных соединений 388
— — протонирование 394
— — развязка импульсная 391
— — растворители 433
— — резонансные структуры 400
— — релаксации время T_1 389, 410 и сл.
— — — скорости 390, *410* и сл.
— — релаксационные реагенты, не изменяющие сдвига 392
— — сателлиты ^{13}C 222
— — связь с молекулярной динамикой *411*, *412*
— — селективная инверсия населенностей 394
— — селективный перенос населенности 394
— — спектроскопия ФП 390, *см. также* Фурье-спектроскопия ЯМР
— — спин-решеточная релаксация 389, 410
— — — — скорости 390, 410
— — спин-спиновое взаимодействие 407 и сл.
— — стандарты 396
— — связь со стереохимией 406
— — — — электроотрицательностью 406
— — стероидов спектры 388
— — теоретическое рассмотрение 397
— — тетраметилсилана 398
— — тяжелого атома эффект 397
— — *s*-характер 408
— — химический сдвиг 396, 431 и сл.
— — циклоалканов 434
— — циклоалкенов 434
— — циклогептатриена 387
— — широкополосная развязка 329, 390
— — четвертичных атомов углерода 387
— — электрического поля эффект 404
— — эмпирические корреляции 404
— — эталон 396
— — эффекты растворителя 433
— — ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО) 390 и сл.
— — измерение T_1 389, 396
Спектроскопия ^{19}F *см.* Фтор-19-спектроскопия
Спектр первого порядка 48, 162
Спектры высоких порядков 58
— обманчиво простые 56, 163
Спин 18
Спиновая система 45, 142
— — из трех спинов 170
— — — четырех спинов 187
— — обозначения 142
— — правила расчетов 165
— — расчеты 148
Спиновая таблица для двойного резонанса 315
Спиновые квантовые числа 17
Спин-развязка 304 и сл.

Спин-спинового взаимодействия константа $^{13}C,^{13}C$ 408
— — — $^{13}C,^{19}F$ 410
— — — $^{13}C,^{1}H$ 409
— — — $^{19}F,^{19}F$ 381 и сл.
— — — $^{1}H,^{19}F$ 381 и сл.
— — — $^{1}H,^{1}H$ 41 и сл., 114 и сл.
— — — — аллильная 133 и сл.
— — — — ароматическая 422
— — — — в бензоле 129
— — — — вицинальная 121 и сл.
— — — — в металлкарбонильных комплексах олефинов 420
— — — — — олефинах 418
— — — — — циклопропане 419
— — — — — этанах 121, 127, 418
— — — — — этилене 418
— — — — геминальная 115
— — — — гомоаллильная 135
— — — — *гош* 123
— — — — дальняя 130
— — — — дипольная 137
— — — — единица 45
— — — — зависимость от растворителя 68
— — — — знак 47
— — — — МО-модель 119
— — — — относительные знаки 58, 183, 313
— — — — приведенная 45
— — — — структурная зависимость 59, 114 и сл.
— — — — типичные значения 59
— — — — *транс* 59, 123
— — — — через пространство 137
Спин-спиновое взаимодействие аллильное 133 и сл.
— — вицинальное 121 и сл.
— — геминальное 115 и сл.
— — гомоаллильное 135
— — *гош* 123
— — дальнее 130
— — дипольное 137, 359, 365
— — знак 47
— — относительные знаки 58, 183, 313 и сл.
— — прямое 365, 395
— — *транс* 59, 123
— — через пространство 137, 383
— — $^{1}H,^{2}D$ 226
— — $^{1}H,^{19}F$ 381 и сл.
— — $^{1}H,^{1}H$, *см.* Спин-спинового взаимодействия константа
— — $^{13}C,^{13}C$ 408
— — $^{13}C,^{19}F$ 410
— — $^{13}C,^{1}H$ 409
— — $^{19}F,^{19}F$ 381 и сл.
Стабилизация внешняя 234
— внутренняя 234
— гетероядерная 235
Спин-тиклинг (локальный двойной резонанс) 311
Спин-эхо 244
Стандарты 66, 77
— внешние 66
— внутренние 66
— для ЯМР ^{13}C 396
— — — ^{19}F 374
Степень ориентации 363
Стереохимия и резонанс ^{13}C 406
Стиролоксид 177
Структурные зависимости констант спин-спинового взаимодействия $^{1}H—^{1}H$ 59, 114 и сл.
— — химических сдвигов ^{13}C 396 и сл.
— — — — ^{19}F 373 и сл.
— — — — ^{1}H 81 и сл.
Субспектры 176
Суммарный спин 48

Тау-величины 34 и сл.
Тау-шкала 34 и сл.
Тафта константы в ЯМР ^{19}F 377
Твердых тел ЯМР 364
Температурные измерения 76
Тетраметилсилан (ТМС) 34
Тиепина диоксид, инверсия цикла 303
Тииран 421
Тиофен 418, 422
— 2-бром-5-хлор- 168
— 2-иод- 177
Толуол 40, 41
Торри осцилляции 323
Торсионный угол, влияние на константы $^{1}H—^{1}H$ 122
Точечного диполя приближение 86, 93
Трансмиссионный коэффициент 259
Трехспиновая система 170
Триада 221
Триалкилоксониевая соль 273
Триметилалюминий 295 и сл.
Триплетное состояние 159
Тропилий-катион 82
T_1-измерения 242
T_2-измерения 238

Углерода-13 спектроскопия *см.* Спектроскопия ^{13}C
Угловой момент 17
Уксусная кислота, бензиловый эфир 30, 33
Унитарное преобразование 167

Флемингин B 212
Флуорен 118
Флуктуирующие молекулы 280
Фтор-19-спектроскопия 373 и сл.
— ароматические соединения 377, 384
— валентная таутомерия 380
— ван-дер-ваальсов эффект 377
— вращательная изомеризация 380
— *Гаммета* константы 377
— декалин, 2,2-дифтор- 380
— дельта-шкала 374
— диастереомеры, образующиеся при равновесии 380
— инверсия цикла 380
— *Карплуса* кривая 385
— константы спин-спинового взаимодействия 381 и сл.
— плотность заряда 377, 400
— прямое спин-спиновое взаимодействие 383
— растворителя влияние 374
— спектры 378
— спин-спиновое взаимодействие 381 и сл.
— стандарты 374
— стерические эффекты 377
— химические сдвиги 373
— электроотрицательность 376
— эталонные соединения 374
— этан, 1,2-дифтор-1,1,2,2-тетрахлор- 380
— ядерные свойства 372
Фтористый водород 45
Фумаровой кислоты диэтиловый эфир 91
Фуран 55, 199, 418, 422
Фурье-спектроскопия ЯМР (ЯМР-ФП) 245, 333
— — аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 334 и сл.
— — бит 335
— — временное представление 248
— — время считывания 337
— — входное устройство 335
— — ВЧ-генератор 339
— — выборки время 337
— — выборки скорость 336, 337
— — данных обработка 342
— — двоичная форма 335
— — динамический диапазон 336
— — задержки время 339
— — интенсивности измерение 342
— — квадратурное детектирование 340
— — оцифровыватель 335
— — *Найквиста* теорема 336
— — пары Фурье 249
— — повторения период 246, 339
— — преобразование Фурье 249
— — разрешение 336
— — слова длина 335
— — спектра ширина 336
— — трудности в ЯМР-ФП 340
— — фазовые ошибки 343
— — фильтрация 341
— — цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) 337
— — цифровой компьютер 334
— — частотное представление 249
— — частотно-зависящие фазовые ошибки 343
— — частоты отраженные 340
— — число ячеек памяти 335
— — этилацетат 341

s-Характер и $^{13}C—^{1}H$-константы спин-спинового взаимодействия 408
ХИДПЯ (химически индуцированная динамическая поляризация ядер) 341 и сл.
Химическая эквивалентность 54
Химический обмен 252, 429
— сдвиг 29, 79 и сл., 415 и сл.
— — углерода-13 396 и сл.
— — фтора-19 373
Хиральность 215
Хлороформ 40, 105, 222

Цикл[3,2,2]азин 99
Цикл[3,3,3]азин 99
Циклоалкены 125, 409, 434
Циклобутаны замещенные 210
Циклобутен 417, 421
Циклогексадиен-1,3 421
Циклогексадиен-1,4 134
Циклогексадиенон 421
Циклогексадиен-2,4-он-1 91
Циклогексан 40, 88, 405, 407, 421
— бром- 276
— инверсия кольца 274
— метил-, данные ^{13}C 405
— хлор- 275
— d_{11} 275
Циклогептатриен-1,3,5 90, 282, 420
— валентная таутомерия 282
— 7,7-дикарбометокси- 282
— инверсия цикла 277
— молибдентрикарбонильный комплекс 420
— ^{13}C-спектр 387
— хромтрикарбонильный комплекс 107, 420
— 1-циано-7-трифторметил- 282

Циклооктатетраен 99, 284
— метил, комплекс с $Fe(CO)_3$ 289
Циклопентадиен 417, 421
Циклопентадиенил-анион 82
Циклопентандион 118
Циклопентен-2-он 91
— 4-бром-3-*трет*-бутил- 180
Циклопропаны 40, 419
— винил- 102
— дизамещенные 209
— кольцевого тока эффект 101
— константы спин-спинового взаимодействия $^1H,^1H$ 116, 123, 418
— — — — $^{13}C^1H$ 409
— магнитная анизотропия 101
— тризамещенные 209
Циклопропен 417

Частотная развертка 25
Частицы спин составной 175
Частично ориентированные молекулы 359 и сл.
Четырехспиновая система 187
Число ячеек памяти 335
Чистота оптическая 216
Чувствительность 22, 26, 73

Широких линий ЯМР 137
Штерна — Герлаха эксперимент 20
Шумовая развязка 330

Эйринга уравнение 259
Эквивалентность химическая 54
— магнитная 54
Экранирование 30, 79
— константы 30
Экспоненциальное умножение 342
Электрон на окружности 97, 145
Электронная плотность 83, 399, 400
Электроотрицательность и ^{13}C-резонанс 406
— — ^{19}F-резонанс 376
— — ^1H-резонанс 80
Энантиомеры 215
Энантиотопность 219
Энергетический барьер 261
Энергетических уровней диаграмма 19
— — — двухспиновой системы 47
— — — изолированного ядра в магнитном поле 47, 148
— — — A_2-системы 156
— — — AB-системы 152, 311
— — — AB_2-системы 173
— — — ABX-системы 178
— — — AA′BB′-системы 190
Энергии квант 19
— шкала 24
Энергия поглощения 19
Энтальпия 258 и сл.
Энтропия 258 и сл.
ЭПР, сверхтонкой структуры константа 354
Этан 267
— 1,2-дифтор-1,1,2,2-тетрахлор-, ^{19}F-спектроскопия 380
— галогенопроизводные 81
— замещенные 197
— константы спин-спинового взаимодействия 418
Этилацетат 341
Этилен, 1-бром-1-хлор- 168
— 1,1-дифтор- 55
— 1,2-дихлор- 224
— константы спин-спинового взаимодействия 418
— монозамещенные 92
— *транс*-1,2-дихлор- 224
Этиленимин 272, 416, 421 *см.* также Азиридин
Этиленоксид 273, 416, 421
Этиленсульфид 416, 421
Этилформиат 11
Эффективное поле 230

Ядерная поляризация 320
— — химически индуцированная динамическая 345
— прецессия 229
Ядерного спина оператор 147
Ядерные характеристики 26, 27
Ядерный квадрупольный резонанс 27
— магнетон 18
— спин 17 и сл.
— эффект Оверхаузера (ЯЭС) 320 и сл.
— — — приложение в ^{13}C-спектроскопии 390 и сл.
— *g*-фактор 18
ЯЭО, *см.* Ядерный эффект Оверхаузера

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие переводчиков 5

Предисловие автора 8

К английскому изданию 8

К русскому изданию 9

Введение 10

Единицы измерения 15

ГЛАВА I. **Физические основы экспериментов по ядерному магнитному резонансу. Часть I** 17

1. Квантовомеханическая модель изолированного протона 17
2. Экспериментальное подтверждение квантования углового момента и уравнения резонанса 20
3. Эксперимент по ядерному магнитному резонансу в конденсированной среде и принципы устройства спектрометра ЯМР 22
4. Магнитные свойства других ядер 25

Литература 28

ГЛАВА II. **Спектры протонного магнитного резонанса органических молекул** 29

1. Химический сдвиг 29
   1.1. Единицы измерения химического сдвига 32
   1.2. Интегрирование резонансного сигнала 35
   1.3. Зависимость резонансной частоты от структуры. Общий обзор 37
2. Спин-спиновое взаимодействие 41
   2.1. Общие замечания 41
   2.2. Простые правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах 48
   2.3. Пределы применимости простых правил расщепления 53
   2.4. Зависимость спин-спинового взаимодействия от структуры. Общий обзор 58

Литература 62

ГЛАВА III. **Экспериментальные аспекты спектроскопии ядерного магнитного резонанса** 63

1. Приготовление образца и ампулы 63
2. Внутренние и внешние стандарты. Влияние растворителя 66
3. Настройка спектрометра 69
4. Повышение чувствительности 73
5. Измерение спектров при различных температурах 75

Литература 77

ГЛАВА IV. **Связь химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия со строением молекул** 79

1. Факторы, определяющие протонные химические сдвиги 79
   1.1. Влияние электронной плотности на протоне 80

1.2. Влияние электронной плотности на соседних атомах углерода . . . 80
1.3. Влияние индуцированных магнитных моментов соседних атомов и групп . . . 86
1.4. Эффект кольцевого тока в циклических сопряженных π-системах . . . 93
1.5. Магнитная анизотропия циклопропанового кольца . . . 101
1.6. Эффект электрического поля полярных групп и влияние вандерваальсовых взаимодействий . . . 103
1.7. Химические сдвиги под влиянием водородной связи . . . 105
1.8. Химические сдвиги протонов в металлоорганических соединениях . . . 107
1.9. Эффекты растворителя . . . 109
1.10. Эмпирические константы заместителей . . . 110
1.11. Таблицы химических сдвигов в спектрах протонного резонанса органических молекул . . . 114
2. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение . . . 114
2.1. Геминальные константы спин-спинового взаимодействия . . . 115
2.2. Вицинальная константа спин-спинового взаимодействия . . . 121
2.3. Дальние константы спин-спинового взаимодействия . . . 130
2.4. Спин-спиновое взаимодействие через пространство . . . 137
2.5. Таблицы констант спин-спинового взаимодействия в органических молекулах . . . 139
Литература . . . 141

ГЛАВА V. **Анализ спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения** . . . 142

1. Номенклатура спиновых систем . . . 142
2. Квантовомеханический формализм . . . 143
2.1. Уравнение Шредингера . . . 144
3. Оператор Гамильтона для спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения . . . 146
4. Расчеты спектров индивидуальных спиновых систем . . . 148
4.1. Стационарные состояния изолированного ядра А . . . 148
4.2. Два ядра, не связанные спин-спиновым взаимодействием ($J_{ij} = 0$). Правила отбора . . . 149
4.3. Два ядра, связанные спин-спиновым взаимодействием ($J_{ij} \neq 0$) . . . 153
4.4. Система АВ . . . 159
4.5. Система АХ и приближение первого порядка . . . 162
4.6. Общие принципы анализа спектров более сложных спиновых систем . . . 163
5. Расчет параметров ν_i и J_{ij} и экспериментальных спектров . . . 168
5.1. Прямой анализ систем АВ . . . 168
5.2. Трехспиновые системы . . . 170
5.3. Четырехспиновые системы . . . 187
5.4. ЭВМ-анализ . . . 202
Литература . . . 207

ГЛАВА VI. **Влияние молекулярной симметрии и хиральности на спектры протонного магнитного резонанса** . . . 200

1. Типы спектров и структурная изомерия . . . 200
2. Влияние хиральности на спектры ЯМР . . . 215
3. Анализ вырожденных спиновых систем с помощью сателлитов ^{13}C и H — D-замещения . . . 223
Литература . . . 226

ГЛАВА VII. **Физические основы эксперимента по ядерному магнитному резонансу. Часть II** . . . 228

1. Резонанс изолированного ядра . . . 228
2. Резонанс в макроскопическом образце . . . 231
3. Релаксационные эффекты . . . 235
 3.1. Продольная релаксация . . . 235
 3.2. Поперечная релаксация . . . 238
4. Импульсная спектроскопия . . . 241
 4.1. Измерение T_1 . . . 242
 4.2. Эксперимент «спинового эха» . . . 244
 4.3. Импульсная спектроскопия ЯМР-ФП . . . 245
 Литература . . . 251

ГЛАВА VIII. **Динамические эффекты в спектрах ядерного магнитного резонанса** . . . 252

1. Обмен протонов между положениями с различными ларморовыми частотами . . . 252
 1.1. Количественное описание динамического ЯМР . . . 256
 1.2. Формулы химической кинетики . . . 258
 1.3. Приближенные решения и источники ошибок . . . 260
 1.4. Сложные явления обмена . . . 263
 1.5. Измерение констант скорости первого порядка методом интегрирования . . . 263
2. Внутренняя динамика органических молекул . . . 265
 2.1. Заторможенное внутреннее вращение . . . 266
 2.2. Инверсия конфигурации . . . 270
 2.3. Инверсия цикла . . . 274
 2.4. Валентная таутомерия . . . 280
 2.5. Динамические процессы в металлоорганических соединениях и карбокатионах . . . 286
3. Межмолекулярные обменные процессы . . . 294
4. Влияние ядер ^{14}N на резонансные сигналы протонов . . . 297
 Литература . . . 299

ГЛАВА IX. **Специальные экспериментальные методы в спектроскопии ядерного магнитного резонанса** . . . 300

1. Магниты со сверхпроводящими соленоидами . . . 300
2. Эксперименты по двойному резонансу . . . 304
 2.1. Спин-развязка . . . 304
 2.2. Спин-тиклинг и селективный двойной резонанс . . . 311
 2.3. Применение методов двойного резонанса для определения констант скоростей реакций . . . 316
 2.4. Эффект Оверхаузера . . . 318
 2.5. ИНДОР-спектроскопия и осцилляции Торри . . . 323
 2.6. Гетероядерный двойной резонанс . . . 326
 2.7. Широкополосная развязка . . . 329
 2.8. Внерезонансная развязка . . . 330
3. Фурье-спектроскопия ЯМР . . . 333
 3.1. Спектрометры ЯМР-ФП. Основные принципы и правила работы . . . 334
 3.2. Трудности, возникающие в спектроскопии ЯМР-ФП . . . 340
 3.3. Обработка данных . . . 342
4. Химически индуцированная динамическая поляризация ядер . . . 344
 4.1. Энергетическая поляризация (интегральный эффект) . . . 345
 4.2. Энтропийная поляризация (мультиплетный эффект) . . . 347
 4.3. Правила Каптейна . . . 350

5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса парамагнитных веществ . . . 352
5.1. Контактное взаимодействие . . . 352
5.2. Псевдоконтактное взаимодействие. Сдвигающие реагенты (шифт-реагенты) . . . 355
6. Ядерный магнитный резонанс частично ориентированных молекул 359
7. ЯМР в твердом теле . . . 364
8. ЯМР-интроскопия . . . 367
Литература . . . 370

ГЛАВА X. **Ядерный магнитный резонанс фтора-19 и углерода-13** . . . 372

1. Спектроскопия ЯМР ^{19}F . . . 373
1.1. Химические сдвиги . . . 381
1.2. Константы спин-спинового взаимодействия $^{19}F,^{19}F$ и $^{1}H,^{19}F$
2. Спектроскопия ЯМР ^{13}C . . . 385
2.1. Экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР ^{13}C . . . 390
2.2. Химические сдвиги . . . 396
2.3. Спин-спиновое взаимодействие ядер углерода-13 . . . 407
2.4. Скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C . . . 410
Литература . . . 412

ГЛАВА XI. **Приложение** . . . 415

1. «Эффекты кольцевых токов» в бензоле . . . 415
2. Таблица химических сдвигов протонов и констант спин-спинового взаимодействия H—H . . . 415
3. Оператор Гамильтона (V.3) в полярных координатах . . . 423
4. Коммутирующие операторы . . . 423
5. Оператор F_z . . . 424
6. Собственные функции для системы AB_2 . . . 424
7. Формулы для прямого анализа системы AA′BB′ . . . 427
8. Уравнения Блоха . . . 427
9. Уравнение Блоха, модифицированное для случая химического обмена . . . 429
10. Химические сдвиги ^{13}C органических соединений . . . 432
11. Международная система единиц (СИ) . . . 432
12. Стандартные определения терминов, символов, принятых обозначений и эталонов в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения . . . 438
Литература . . . 446

Ответы к задачам . . . 448
Библиография . . . 455
Список дополнительной литературы . . . 458
Предметный указатель . . . 465

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Харальд Гюнтер

ВВЕДЕНИЕ В КУРС
СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Научный редактор И. Беленькая
Мл. научн. редактор Н. Власова
Художник Н. Василевская
Художественный редактор С. Кравцова
Технический редактор А. Резоухова
Корректор В. Постнова

ИБ № 3633

Сдано в набор 27.10.83. Подписано к печати 03.05.84. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 15 бум. л. Усл. печ. л. 30. Усл. кр.-отт. 30. Уч.-изд. л. 30,28. Изд. № 3/2562. Тираж 3800 экз. Зак. 840. Цена 4 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Дзяржаўная
бібліятэка
БССР
імя У. І. Леніна